

Herstellung von Menthol aus Citral an heterogenen Katalysatoren

Dissertation Jutta Malter (geb. Plößer)



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Herstellung von Menthol aus Citral an heterogenen Katalysatoren

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation
vorgelegt von

Jutta Malter (geb. Plößer), M.Sc.
aus Seeheim-Jugenheim

Referent: Prof. Dr. Peter Claus
Korreferent: Prof. Dr. Herbert Vogel
Prof. Dr. M. Muhler (Ruhr-Universität Bochum)

Tag der Einreichung: 16. September 2016
Tag der mündlichen Prüfung: 31. Oktober 2016

Darmstadt 2016

D 17



Diese Arbeit wurde unter der Leitung von *Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. Peter Claus* in der Zeit vom 15. Januar 2013 bis 31. Oktober 2016 am *Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie* der *Technischen Universität Darmstadt* durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht und auf Tagungen vorgestellt.

Publikationen:

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Highly selective menthol synthesis by one-pot transformation of citronellal using Ru/H-BEA catalysts.
Journal of Catalysis **2014**, 320, 189-197.

J. Plößer, F. Dedeaga, M. Lucas, P. Claus,
The effect of catalyst preparation conditions on the synthesis of menthol from citronellal on Ru/H-BEA.
Applied Catalysis A: General **2016**, 516, 100-108.

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Enantioselective hydrogenation of citral using modified SCILL catalysts as a key step for the synthesis of (-)-menthol.
Current Topics in Catalysis **2016**, 12, 75-80.

J. Plößer, M. Lucas, J. Wärnå, T. Salmi, D. Y. Murzin, P. Claus,
Kinetics of the one-pot transformation of citronellal to menthols on Ru/H-BEA catalysts.
Organic Process Research & Development **2016**, 20, 1647-1653.

Vorträge:

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Hit the road: from citral to menthol with heterogeneous catalysts exhibiting high chemo- and stereoselectivity.
22nd National Symposium on Catalysis, Bhavnagar, Indien 07.-09. Januar 2015.

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Tandem reaction with heterogeneous catalysts: Highly selective menthol synthesis by one-pot transformation of citronellal.
3rd International Symposium on Green Chemistry, La Rochelle, Frankreich, 03.-07. Mai 2015.

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Menthol via Heterogeneous Catalysis: Highly Selective Menthol Synthesis by One-Pot Transformation of Citronellal.
24rd North American Catalysis Society Meeting, Pittsburgh, USA, 15.-19. Juni 2015.

J. Plößer, F. Dedeaga, M. Lucas, P. Claus,
Ru loaded zeolite H-BEA as effective catalyst for production of menthol: enhancing performance via high temperature reduction.
28. Deutsche Zeolith-Tagung, Gießen, 02.-04. März 2016.

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Menthol via Heterogeneous Ru/H-BEA catalysts: Enhancing the Selectivity by Optimization of the Preparation Conditions.
26th Meeting of Organic Reactions Catalysis Society Miami, USA, 27.-31. März 2016.

Poster:

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Heterogeneous Catalyst System for the Synthesis of Menthol.
47. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 12.-14. März 2014.

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Heterogeneous Catalyst System for the Synthesis of Menthol.
7th Tokyo Conference on Advanced Catalytic Science and Technology, Kyoto, Japan, 01.-06. Juni 2014.

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Menthol via heterogeneous catalysis: Highly selective menthol synthesis by one-pot transformation of citronellal.
48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11.-13. März 2015.

N. Kalyon, K. Hofmann, B. Albert, J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Nanoscale Co₂B and Ni₇B₃ as catalysts in the hydrogenation of citral.
48. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 11.-13. März 2015.

J. Plößer, M. Lucas, P. Claus,
Enantioselective hydrogenation of citral: Towards a heterogeneous route to (-)-menthol.
49. Jahrestreffen Deutscher Katalytiker, Weimar, 16.-18. März 2016.

Dank

An dieser Stelle möchte ich mich bei den Personen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinem Doktorvater *Prof. Dr. Peter Claus* danke ich sehr herzlich für die Überlassung des Themas, seine Unterstützung sowie die hervorragende Zusammenarbeit während meiner Promotion.

Für die Übernahme des Korreferats danke ich *Prof. Dr.-Ing. Herbert Vogel*.

Ein besonderer Dank geht an *Dipl.-Ing. Martin Lucas* für seine stete Hilfsbereitschaft bei kleinen und großen Problemen jeglicher Art.

Ich danke der gesamten Arbeitsgruppe für die vielen Diskussionen, das angenehme Arbeitsklima, die Freundschaft sowie die unvergesslichen Jahre.

Meine Vertiefungspraktikanten, Diplom- sowie Master-Studenten *Lucien Beißwenger, Marcel Gaßmann, Christoph Schultheis, Filiz Richter, Mark Metzler, Hakan Atac, Hauke Christians, Stefanie Eckes, Minh Hai Tran, Fatma Dedeaga, Yasin Islam* und *Frederick Heinz* haben durch ihr Engagement maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Vielen Dank! An dieser Stelle möchte ich darauf hinweisen, dass die Ergebnisse der genannten Arbeiten stets unter meiner Betreuung und Anleitung erzielt wurden. Die verfassten Schriften beleuchten Teilaspekte dieser Dissertation und erfolgten unter meiner Korrektur.

Für die Charakterisierung meiner Katalysatoren möchte ich mich bei *Dipl.-Ing. (FH) Anja Simmola (ICP-OES, LIKAT), Alexander Zintler, M.Sc. (TEM, TU Darmstadt), Dr. Kathrin Hofmann (XRD, TU Darmstadt), Dipl.-Ing. Karl Kopp (XPS, TU Darmstadt), Dipl.-Ing. (FH) Helmut Gronegger (Ar-Physisorption, Quantachrome)* sowie *Hendrik Spod, M.Sc. (NH₃-TPD, TU Darmstadt)* bedanken.

Des Weiteren möchte ich mich bei der *Frauenförderung der TU Darmstadt* bedanken, durch die mir die Teilnahme an einigen internationalen Tagungen ermöglicht wurde.

Für die Unterstützung bei der kinetischen Modellierung sowie freundliche Aufnahme in ihrem Arbeitskreis an der *Åbo-Akademi, Turku in Finnland* möchte ich mich herzlich bei *Prof. Dr. Johan Wärnå, Prof. Dr. Tapio Salmi* und *Prof. Dr. Dmitry Murzin* bedanken.

Besonderer Dank gilt meiner Familie und meinen Freunden, besonders meinen Eltern. Sie haben mir mein Studium ermöglicht und mir mit ihrer fortwährenden Unterstützung meinen Weg erleichtert.

Mein persönlicher Dank gilt *Oliver Malter* für seine motivierende und aufmunternde Unterstützung sowie seine bewundernswerte Geduld in der letzten Phase dieser Arbeit. Ohne dich wäre ich nicht da, wo ich jetzt bin!

Inhaltsverzeichnis

1.....Einleitung und Motivation	1
2.....Stand der Wissenschaft und Technik	3
2.1 Menthol, eine der wichtigsten Aromachemikalien	3
2.2 Citral, ein bedeutendes Zwischenprodukt der chemischen Industrie	7
2.2.1 Eigenschaften, Vorkommen und Produktion	7
2.2.2 Hydrierung von Citral	7
2.3 Ionische Flüssigkeiten und deren Rolle in der heterogenen Katalyse	12
2.4 Enantioselektive Hydrierung an heterogenen Katalysatoren	14
2.5 Die Cyclisierung von Citronellal als Schlüsselschritt der Herstellung von Menthol	17
2.5.1 Lewis-Säuren und Heteropolysäuren	18
2.5.2 Feste Säuren	19
2.6 Zeolithe	22
2.7 Möglichkeiten der Umwandlung von Citral bzw. Citronellal in Menthol	25
2.7.1 Eintopf-Synthese von Menthol ausgehend von Citral	26
2.7.2 Eintopf-Synthese von Menthol ausgehend von Citronellal	26
3.....Aufgabenstellung	31
4.....Experimentelles	33
4.1 Präparation der Katalysatoren	33
4.1.1 Sulfatiertes Zirkonoxid über Sol-Gel	33
4.1.2 Modifikation von Pd/SiO ₂ mit ionischer Flüssigkeit und chiralem Modifier	33
4.1.3 Metall/H-BEA-Katalysatoren über Incipient Wetness	34
4.2 Charakterisierung der Katalysatoren	35
4.2.1 N ₂ -Physisorption bzw. Ar-Physisorption	35
4.2.2 Röntgenbeugung (XRD)	36
4.2.3 Laserbeugung zur Bestimmung der Korngrößen	36
4.2.4 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)	36
4.2.5 CO-Chemisorption	36
4.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)	37
4.2.7 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)	37
4.2.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	37
4.2.9 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH ₃ -TPD)	37
4.2.10 Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS)	38
4.3 Versuchsaufbau und Durchführung	38

4.3.1	Cyclisierung von Citronellal	39
4.3.2	Versuche im Batch-Autoklaven	39
4.3.3	Analyse des Produktgemisches	41
4.3.4	Computerprogramme	43
5.....	Ergebnisse und Diskussion	44
5.1	Enantioselektive Hydrierung von Citral	44
5.1.1	Das Konzept des modifizierten <i>SCILL</i> -Katalysators	44
5.1.2	Variation der Zusammensetzung	45
5.1.3	Variation der Reaktionsbedingungen	49
5.2	Cyclisierung von Citronellal	52
5.3	Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal	55
5.3.1	Variation des Metalls	55
5.3.2	Die Rolle der Zusammensetzung des Ru/H-BEA-Katalysators	61
5.3.3	Variation der Reaktionsbedingungen	68
5.3.4	Variation der Präparationsbedingungen	75
5.3.5	Modellierung der Kinetik	87
6.....	Zusammenfassung	101
7.....	Literatur	105
8.....	Verzeichnisse	110
8.1	Abkürzungsverzeichnis	110
8.1.1	Abkürzungen und Indices	110
8.1.2	Physikalische Größen	111
8.1.3	Griechische Zeichen	112
8.2	Abbildungsverzeichnis	113
8.2.1	Tabellenverzeichnis	113
9.....	Anhang	120
9.1	Literaturübersicht der Cyclisierung Citronellal	120
9.2	Literaturübersicht der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal	121
9.3	Verwendete Chemikalien	122
9.4	Versuchsaufbau der enantioselektiven Hydrierung von Citral	124
9.5	Charakterisierung	124
9.5.1	Messung der Korngrößen	124
9.5.2	Röntgenpulverdiffraktogramm von Pd/SiO ₂	125
9.6	Analytik über Gaschromatographie	125

9.6.1	Kalibrierung	125
9.6.2	Analysenbedingungen sowie Spezifikationen der verwendeten GC-Säulen	126
9.7	Modellierung der Kinetik	127
9.7.1	Sensitivitätsplots	127
9.7.2	Korrelationsmatrix	127
9.8	Versuchsübersichten	128
9.8.1	Enantioselektive Hydrierung von Citral	128
9.8.2	Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal	134
9.8.3	Kinetische Untersuchung	151

1 Einleitung und Motivation

Die (Weiter-)Entwicklung chemischer Prozesse in ökologischer sowie ökonomischer Sicht steht schon seit Beginn der Industrialisierung im 19. Jahrhundert im Fokus der Forschung. In den letzten Jahrzehnten wurden die Bestrebungen die Effektivität, Umweltfreundlichkeit sowie Sicherheit der bestehenden Prozesse zu verbessern durch die Zielsetzung, nachwachsende Rohstoffe vermehrt in der chemischen Industrie einzusetzen, erweitert. Dadurch soll eine Unabhängigkeit der chemischen Industrie von fossilen Ressourcen wie Erdöl, Erdgas und Kohle erreicht werden. Zusammengefasst wurde diese Entwicklung 1998 von *Warner* und *Anastas* in den zwölf Prinzipien der *grünen Chemie* [1]. Eine bedeutende Rolle spielt in diesem Zusammenhang die Entwicklung neuer Katalysatoren. Etwa 80 % der Produktionsprozesse der chemischen Industrie laufen heutzutage in Gegenwart eines Katalysators ab, die meisten davon sind heterogen katalysiert [2-3]. Nach *Ostwald* [4] ist „*ein Katalysator jeder Stoff, der, ohne im Endprodukt einer chemischen Reaktion zu erscheinen, ihre Geschwindigkeit verändert.*“ Diese über einhundert Jahre alte Definition ist im Wesentlichen noch heute gültig. Durch einen Katalysator können chemische Reaktionen beschleunigt bzw. überhaupt erst in Gang gesetzt werden, darüber hinaus kann das Produktspektrum verändert werden. Durch die Minimierung unerwünschter Nebenprodukte können somit aufwendige Trennprozesse sowie große Mengen an Abfall vermieden werden. Demzufolge kann der Energie- und Ressourcenaufwand chemischer Prozesse durch die Optimierung der beteiligten Katalysatoren entscheidend verringert werden [3]. Allgemein wird zwischen *homogener* und *heterogener* Katalyse unterschieden [2]. Während bei der *homogenen* Katalyse Reaktanten sowie Katalysator in der gleichen, meist flüssigen Phase vorliegen, handelt es sich in der *heterogenen* Katalyse in der Regel um einen festen Katalysator, der von flüssigen bzw. gasförmigen Reaktanten umgeben ist. Die relevanten Reaktionsschritte finden vor allem an der Katalysatoroberfläche statt. Trotz der höheren Spezifität bezüglich Reaktanten und Reaktion von homogenen Katalysatoren wird ein Großteil der Grundchemikalien der chemischen Industrie über heterogene Katalyse gewonnen. Dies ist auf die üblicherweise höhere Beständigkeit gegenüber Temperatur, Druck und aggressiven Reaktionsmedien sowie der einfacheren Abtrennung der heterogenen Phase zurückzuführen. Prominente Beispiele hierfür sind das *Kontaktverfahren* zu Herstellung von Schwefelsäure an Vanadiumkatalysatoren [5] sowie die Ammoniaksynthese nach dem *Haber-Bosch-Verfahren* an Eisenkatalysatoren [6]. Durch ein maßgeschneidertes Ligandenumfeld am Katalysatormetall können jedoch in homogen katalysierten Prozessen deutlich höhere Selektivitäten als in der heterogenen Katalyse erzielt werden. Infolgedessen kommen homogene Katalysatoren in einigen technischen Prozessen zur Herstellung wichtiger Feinchemikalien trotz der hohen Kosten für Metalle und Liganden zum Einsatz [2]. Metallkomplexe mit zum Teil chiralen Liganden werden in einer Reihe von Reaktionen wie Isomerisierungen, Hydrierungen, Metathese-Reaktionen, Hydroformylierungen sowie Carbonylierung eingesetzt. Eine der bekanntesten kommerziellen Anwendungen für homogene Katalysatoren ist das Verfahren zur Herstellung der

chiralen Aminosäure L-3,4-Dihydroxyphenylalanin (*L-Dopa*) über das *Monsanto-Verfahren*, welches mit seiner Entwicklung im Jahr 1974 den Grundstein für die industrielle enantioselektive Synthese legte. Hierbei kommen einwertige Rhodium-Phosphankomplexe, sogenannte *Wilkinson-Katalysatoren*, zum Einsatz [2]. Menthol, welches die Zielsubstanz dieser Arbeit darstellt, wird in dem 1984 eingeführten *Takasago-Prozess* produziert. Auch dieser gehört zu den weltweit größten technischen Anwendungen der homogenen asymmetrischen Katalyse. Schlüsselschritt ist hierbei eine enantioselektive Isomerisierung von Diethylgeranylamin an einem Rhodium-BINAP-Katalysator. 2012 gelang der *BASF SE* eine enantioselektive Hydrierung von Citral an Rhodium-Chiraphos-Liganden, wodurch ein weiterer homogen katalysierter Prozess zur Herstellung von (-)-Menthol eingeführt wurde [7]. Aufgrund der oben genannten Nachteile der homogenen Katalyse ist ein heterogen katalysierter Prozess zur Synthese von (-)-Menthol erstrebenswert. Genau hier setzt die vorliegende Arbeit an. Die wertvolle Aromachemikalie Menthol soll ausgehend von dem α,β -ungesättigten Aldehyd Citral, welcher neben der Extraktion aus Naturstoffen ebenfalls in großtechnischem Maßstab aus petrochemischen Rohstoffen hergestellt werden kann, über einen heterogen katalysierten Prozess gewonnen werden. Um einen solchen Prozess zu realisieren, muss das Edukt Citral zunächst an seiner konjugierten C=C-Bindung hydriert, das entstehende Citronellal zu Isopulegol cyclisiert und anschließend zu Menthol hydriert werden. Hierbei soll neben der Verminderung von unerwünschten Nebenprodukten (Konkurrenzhydrierung, Defunktionalisierung und Dimerisierung) Augenmerk auf die stereochemischen Herausforderungen gelegt werden. Aufgrund der drei asymmetrischen Kohlenstoffatome existieren vier Diastereomere des Menthols mit jeweils zwei Enantiomeren, jedoch ist von diesen acht Mentholen nur eines, das (-)-Menthol, von industriellem Interesse, sodass die Bildung von (+)-Menthol sowie der Diastereomere (\pm)-neo-Menthol, (\pm)-iso-Menthol sowie (\pm)-neoiso-Menthol vermieden werden soll.

In den folgenden Kapiteln soll zunächst das Produkt Menthol und seine Herstellprozesse, das Ausgangsmaterial Citral sowie die einzelnen Teilschritte der Reaktion näher beleuchtet werden.

2 Stand der Wissenschaft und Technik

2.1 Menthol, eine der wichtigsten Aromachemikalien

Menthol (5-Methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanol) ist ein bei Raumtemperatur farbloser, kristalliner Feststoff [8] und gehört zur Stoffgruppe der monocyclischen Monoterpen-Alkohole. Aufgrund der drei asymmetrischen Kohlenstoffatome existieren vier Diastereomerenpaare, demzufolge insgesamt acht unterschiedliche Menthole, wie in Abbildung 1 dargestellt.

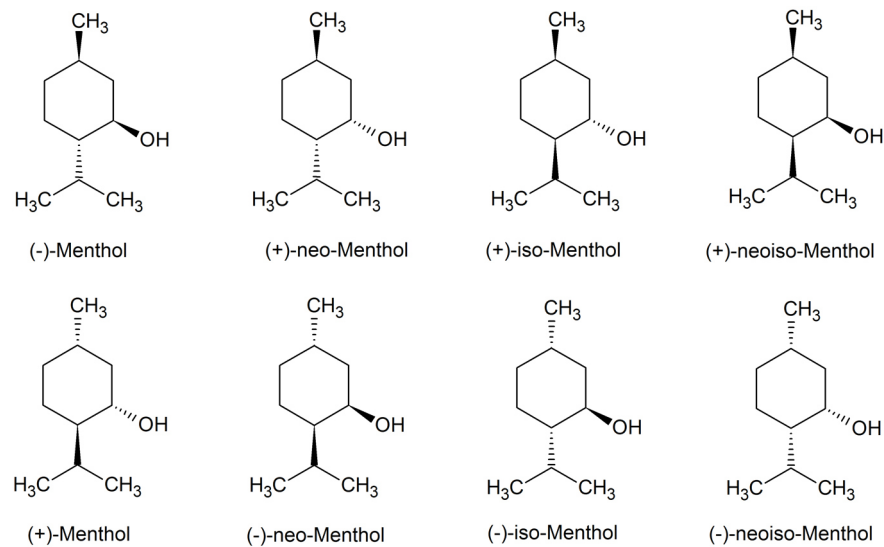


Abbildung 1: Stereomere des Menthols.

Jedes dieser Menthole hat einen eigenen charakteristischen Geruch, Geschmack sowie kühlenden Effekt [9]. Während (-)-Menthol als frisch, minzig und süß wahrgenommen wird, werden (+)-Menthol sowie die Diastereomere (\pm)-neo-Menthol, (\pm)-iso-Menthol sowie (\pm)-neoiso-Menthol in unterschiedlicher Weise eher als muffig und krautig empfunden [9-10]. Des Weiteren hat ausschließlich (-)-Menthol den charakteristischen kühlenden Effekt auf der Haut [9, 11]. Dementsprechend ist (-)-Menthol wirtschaftlich von größtem Interesse. Aufgrund der oben genannten Eigenschaften findet (-)-Menthol, wie in Abbildung 2 gezeigt, Anwendung in Zahnpasta, Arzneimitteln, Zigaretten sowie in Kosmetika, Süßwaren und Kaugummi [7, 9] und ist neben Vanillin und Zitrusdüften eine der bedeutendsten Aromachemikalien [12].

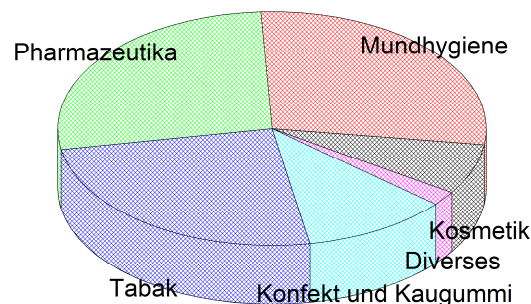


Abbildung 2: Anwendungsgebiete von Menthol.

Mit einem Anteil von 68 % - 78 % [10] ist (-)-Menthol Hauptbestandteil verschiedener Minzöle, die typischerweise durch Extraktion mit überkritischem Kohlendioxid oder durch Wasserdampfdestillation aus der Pfefferminze *Mentha piperita* oder aus der Ackermanze *Mentha arvensis* gewonnen werden [7, 10]. Neben (-)-Menthol sind Menthon und Isomenthon sowie Menthylacetat weitere typische Bestandteile, wobei die genaue Zusammensetzung der Minzöle stark von Umwelteinflüssen wie Sonnendauer, Regenmenge sowie Gattung der Pflanze abhängt [10]. Bereits 1870 wurde die Ackermanze im Norden Japans großflächig angebaut und ein erstes Verfahren zum Ausfrieren von Menthol aus Minzöl entwickelt. Der Export startete 1883. Von dort aus verbreitete sich die Kultivierung und Ölproduktion nach China, Brasilien, Indien sowie Taiwan, Thailand und Argentinien [10]. Noch heute wird (-)-Menthol durch Ausfrieren und Abzentrifugieren aus Minzölen gewonnen, jedoch können die Erträge sowie Qualität der Minzöle durch Witterungseinflüsse stark schwanken, weshalb technische Verfahren zur Herstellung von (-)-Menthol seit den 1960er Jahren an Interesse gewinnen. Die ersten Prozesse basierten auf leicht zugänglichen, optisch aktiven Terpenen wie (+)-3-Caren, (-)- α -Phellandren, (-)- β -Pinen, oder (+)-Limonen [10]. Der Durchbruch gelang in den 1970er Jahren der Firma *Haarmann-Reimer* mit der Entwicklung eines Prozesses zur Trennung der Diastereomere sowie Enantiomere des Menthols. In den 1980er Jahren gelang der *Takasago International Corporation* eine enantioselektive Isomerisierung. Da es durch diese Routen möglich war, (-)-Menthol mit konstanter Qualität zu produzieren, verlor die Gewinnung von (-)-Menthol aus natürlichen Quellen an Bedeutung, jedoch wird immer noch mehr als die Hälfte des produzierten Menthols über die Extraktion aus Minzpflanzen gewonnen [10]. Ein dritter bedeutender Prozess zur Herstellung von (-)-Menthol wurde von der *BASF SE* entwickelt, deren Verfahren im September 2012 in Betrieb ging [7]. Heute liegt die Weltjahresproduktion an Menthol bei über 20.000 Tonnen, wobei die weltweite Nachfrage deutlich darüber liegt [13]. Die Produktionsverteilung im Jahr 2007 (ohne *BASF-Prozess*) ist in Abbildung 3 dargestellt.

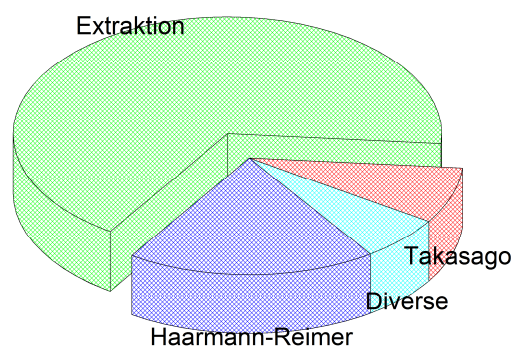


Abbildung 3: Verfahren zur Herstellung von Menthol, ohne *BASF-Prozess* [9].

Nachfolgend sollen die drei bedeutendsten synthetischen Prozesse zur Herstellung von (-)-Menthol näher erläutert werden.

Der **Haarmann-Reimer-Prozess** nutzt m-Kresol, welches in einem ersten Schritt mit Propen alkyliert wird. Das entstandene Tymol wird an Kobalt- und Magnesiumoxid zu einem Gemisch bestehend aus etwa 59 % (\pm)-Menthol, 28 % (\pm)-neo-Menthol, 12 % (\pm)-iso-Menthol und 1 % (\pm)-neoiso-Menthol hydriert [10]. Trotz sehr dicht beieinander liegender Siedepunkteⁱ [11] erfolgt die Abtrennung von (\pm)-Menthol aus dem Diastereomeren-Gemisch über eine zweistufige Rektifikation. Die unerwünschten Diastereomere werden epimerisiert und erneut der Rektifikation zugeführt [14-15]. Das Auftrennen des Menthol-Racemates in die Enantiomere, der Schlüsselschritt des Prozesses, wird über eine Umesterung mit Benzoessäuremethylester und mit anschließender fraktionierender Kristallisation durch Animpfen realisiert. Durch Hydrolyse werden (-)-Menthol sowie (+)-Menthol erhalten. Letzteres wird ebenfalls der Epimerisierung und Rektifikation zugeführt [16]. Ausgehend von Tymol kann in diesem Prozess eine Ausbeute von 90 % erreicht werden [10]. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 4 gezeigt.

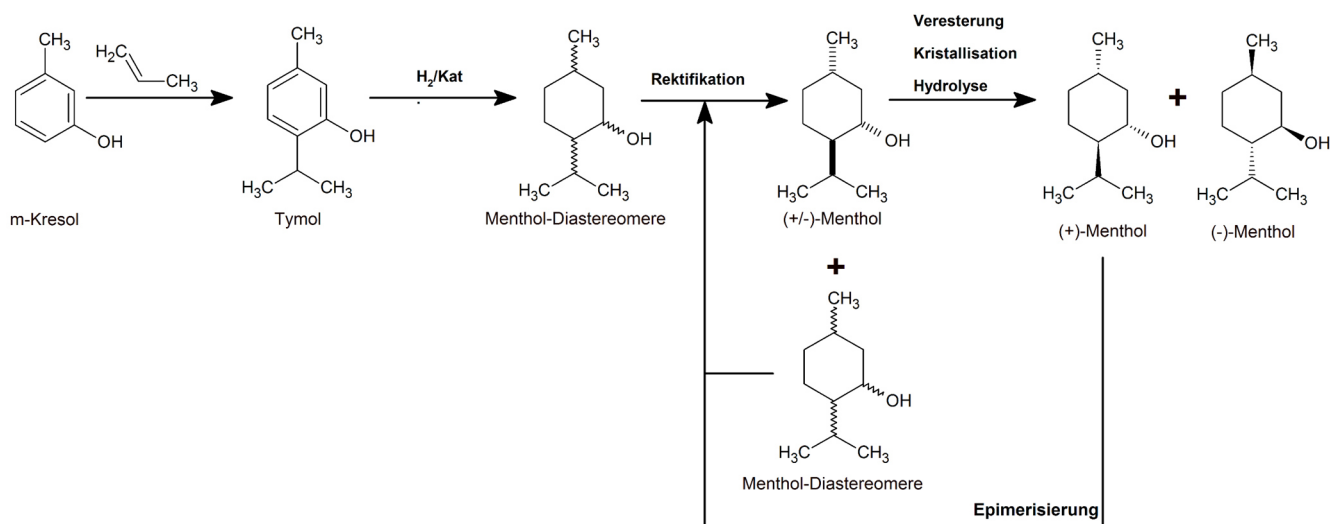


Abbildung 4: Synthese von Menthol nach dem *Haarmann-Reimer-Prozess*.

Über den **Takasago-Prozess** wird Menthol seit 1984 hergestellt. Schlüsselschritt des Prozesses ist eine asymmetrische Isomerisierung. Infolgedessen zählt dieser Prozess zu den weltweit größten technischen Anwendungen der homogenen asymmetrischen Katalyse [7]. N,N,N-Diethylgeranylamin wird an einem Rhodium-BINAP-Katalysator (BINAP = (2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl)) mit einer Ausbeute von 99 % sowie einem Enantiomerenüberschuss von 98,5 % zu dem Citronellal-Enamin umgesetzt und schließlich unter sauren Bedingungen zu (+)-Citronellal hydrolysiert [10-11]. Danach erfolgt in Gegenwart von Zinkbromid bzw. -chlorid eine Lewis-Säure katalysierte, diastereoselektive

ⁱ $T_{\text{Siede, neo-Menthol}} = 211,7^\circ\text{C}$

$T_{\text{Siede, neoiso-Menthol}} = 214,6^\circ\text{C}$

$T_{\text{Siede, Menthol}} = 216,5^\circ\text{C}$

$T_{\text{Siede, iso-Menthol}} = 218,6^\circ\text{C}$

Cyclisierung zu Isopulegol mit einer Ausbeute von 90 %. Dieses wird in einer Raney-Nickel katalysierten Hydrierung zu (-)-Menthol umgesetzt [10]. Eine schematische Darstellung des Prozesses ist in Abbildung 5 gezeigt. Ausgangsmaterial für N,N,N-Diethylgeranylamin ist Mycren, welches aus β -Pinen oder Isopren gewonnen werden kann [10]. Eine alternative Quelle für (+)-Citronellal ist Zitronengrasöl [11], jedoch ist das Öl verhältnismäßig teuer und somit wirtschaftlich uninteressant.

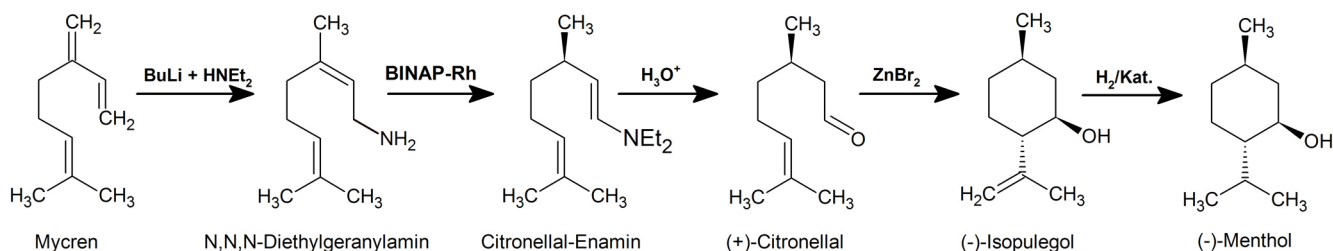


Abbildung 5: Synthese von Menthol nach dem *Takasago-Prozess*.

Im September 2012 ging die Produktionsanlage der **BASF SE** in Betrieb. Laut eigener Aussage handelt es sich um die weltweit größte Produktionsanlage für naturidentisches Menthol [17]. Ausgangsmaterial ist Citral, was ebenfalls konzernintern am Standort Ludwigshafen produziert wird. Auf Citral und dessen Synthese wird in Kapitel 2.2 eingegangen. Mit Hilfe eines asymmetrischen Rhodium-Chiraphos-Liganden wird Citral, wie in Abbildung 6 gezeigt, mit einem Enantiomerenüberschuss von 83 % zu (+)-Citronellal hydriert [7]. Anschließend findet, wie im *Takasago-Prozess*, eine Cyclisierung zu (-)-Isopulegol mit anschließender Hydrierung zu (-)-Menthol statt. Die Bildung unerwünschter Diastereomere kann durch einen Aluminiumkomplex mit einem sterisch anspruchsvollen Phenolliganden weitestgehend unterdrückt werden [7].

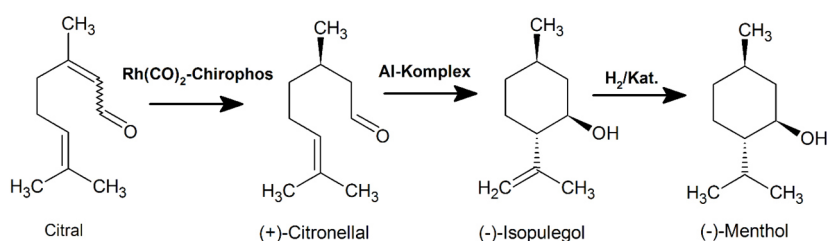


Abbildung 6: Synthese von Menthol nach dem *BASF-Prozess*.

Die industriellen Wege zur Herstellung von (-)-Menthol basieren grundlegend entweder auf homogen katalysierten Prozessen oder auf aufwendigen Rektifikations- bzw. Kristallisationsprozessen zur Auftrennung der Diastereomere bzw. Enantiomere. Folglich ist ein stereo- sowie enantioselektiver heterogen katalysierter Prozess von großem Interesse. Der in dieser Arbeit entwickelte Prozess basiert auf dem Grundstoff Citral. Somit wird im Folgenden zunächst auf Citral sowie dessen Hydrierung und später auf die weiteren Teilschritte des Prozesses eingegangen.

2.2 Citral, ein bedeutendes Zwischenprodukt der chemischen Industrie

2.2.1 Eigenschaften, Vorkommen und Produktion

Citral (3,7-Dimethylocta-2,6-dienal) gehört mit zwei ungesättigten Kohlenstoff-Kohlenstoff- sowie einer ungesättigten Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung zur Stoffklasse der α,β -ungesättigten Aldehyde. Die bei Standardbedingungen schwach gelbliche Flüssigkeit mit stark ausgeprägtem Zitronenduft [18] kommt in ätherischen Ölen wie dem des Zitronengrases sowie in den Schalen mehrerer Zitrusfrüchte vor [11]. Außerdem wurde es als Markierungssubstanz der Blattschneiderameisen nachgewiesen [19]. Verwendung findet Citral zum einen als Aromastoff sowie vor allem in der Synthese von Vitamin A [11, 19], aber auch die Hydrierprodukte von Citral, vor allem Geraniol und Nerol sowie Citronellal, weisen charakteristische Dufteigenschaften auf und sind somit für die Riechstoffindustrie von großem Interesse. Eine Übersicht hierüber bieten *Mikkola et al.* [20]. Die Gewinnung aus natürlichen Quellen spielt nur eine untergeordnete Rolle. Etwa 40.000 t Citral werden von der *BASF SE* pro Jahr [13] aus Isobuten und Formaldehyd hergestellt [21]. Im ersten Schritt werden diese zu Isoprenol (3-Methylbut-3-enol) umgesetzt. Nachdem Isoprenol an Palladium-Kontakten zum Prenol (3-Methylbut-2-enol) isomerisiert und an Silber-Kontakten zum Isoprenal (3-Methylbut-3-enal) oxidativ dehydriert wurde, werden Prenol und Isoprenal über mehrere Schritte (Acetalisierung, thermische Abspaltung von Prenol, Claisen- und Cope-Umlagerung) in Citral umgewandelt [11, 21]. In Abbildung 7 ist die Synthese von Citral schematisch dargestellt.

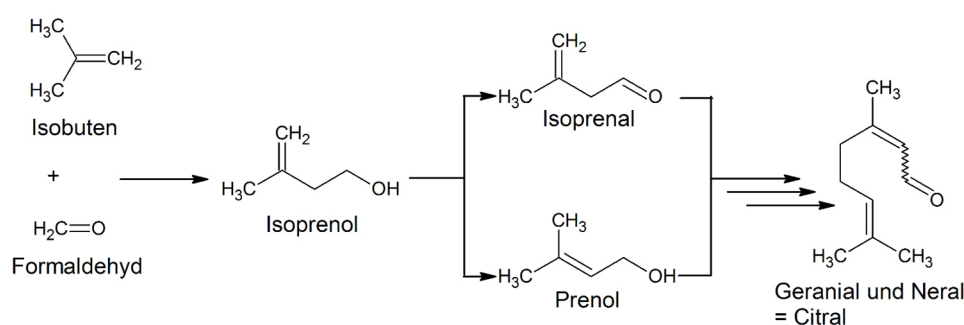


Abbildung 7: Herstellung von Citral ausgehend von Isobuten und Formaldehyd [18] Abbildung nach [22].

Die Hydrierung von Citral stellt den ersten Schritt des in dieser Arbeit entwickelten Prozesses dar. Daher soll hierauf im Folgenden näher eingegangen werden.

2.2.2 Hydrierung von Citral

Reaktionsnetzwerk

Alle drei Funktionalitäten des Citrals können hydriert werden, es ergibt sich somit ein komplexes Netzwerk aus Parallel- und Folgereaktionen. Um Menthol aus Citral zu gewinnen, muss zunächst durch Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung Citronellal (CAL) gebildet werden, welches dann weiter über

Isopulegol (ISP) zu Menthol (MT) umgesetzt wird. Citronellal kann aber auch weiter zu Dihydrocitronellal (DHC) oder Citronellol (COL) hydriert werden. Die ungesättigten Alkohole Geraniol und Nerol (UOL) werden durch Hydrierung der Carbonylgruppe von Citral erhalten. Diese können ebenfalls zu Citronellol (COL) weiterhydriert werden. Citronellol (COL) sowie Dihydrocitronellal (DHC) können weiter zu dem gesättigten Alkohol 3,7-Dimethyl-1-octanol (DMO) hydriert werden. Da in dieser Arbeit sowie in früheren Arbeiten der Arbeitsgruppe von Prof. Claus [22-24] eine Hydrierung der isolierten C=C-Bindung des Citrals im ersten Schritt aber nicht beobachtet wurde, wird hierauf nicht weiter eingegangen.

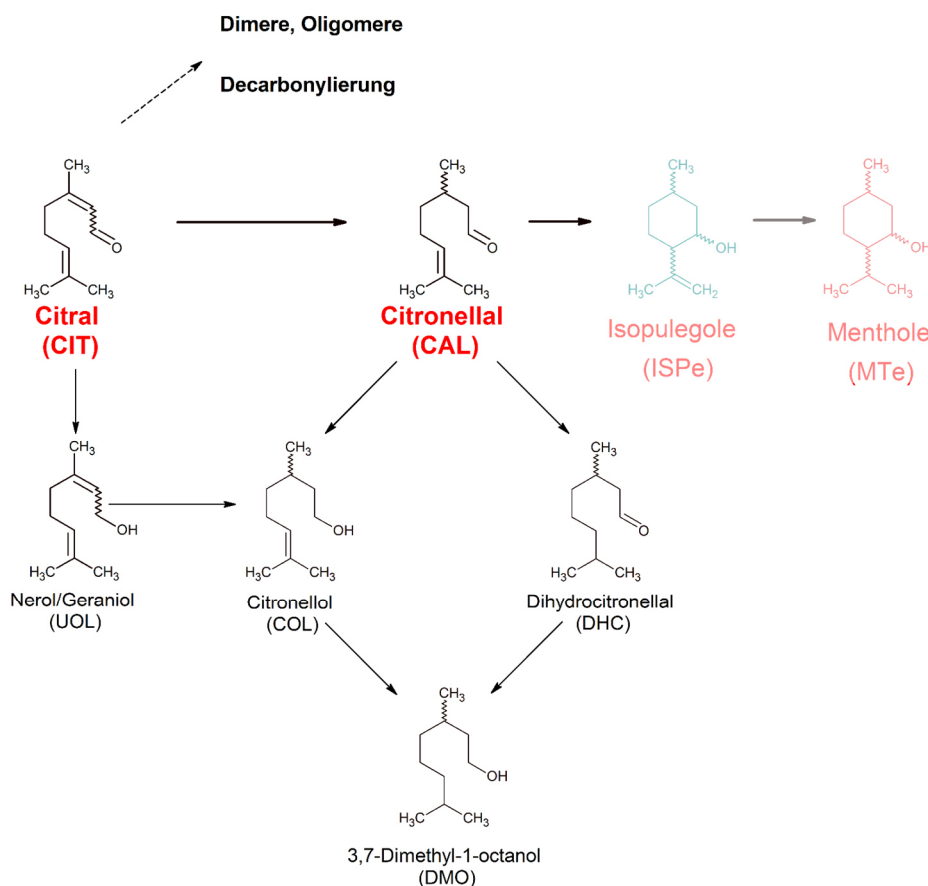


Abbildung 8: Netzwerk der Hydrierung von Citral sowie mögliche Nebenprodukte.

Werden Alkohole als Lösemittel verwendet, ist die Bildung von Acetalen ebenfalls möglich [22, 25]. An sauren Zentren (zum Beispiel von Zeolithen) kann Citral cyclisiert und dehydratisiert werden. Sind überdies Metallzentren vorhanden, können weitere Isomerisierungen sowie Hydrierungen auftreten. Es entstehen somit neben geringen Mengen aromatischer Verbindungen (Cymen) hauptsächlich p-Menthatriene, p-Menthadiene, p-Menthene und p-Menthane. Eine Übersicht bieten Mäki-Arvela *et al.* [26]. Des Weiteren wurde eine Decarbonylierung von Citral bzw. verschiedener Hydrierprodukte des Citrals beobachtet, was zu einer Blockierung der Aktivzentren des Katalysators durch die Adsorption von CO führt [24, 27-29]. Während Singh *et al.* [27], Burgener *et al.* [28] sowie Mäki-Arvela *et al.* [29] eine

Decarbonylierung in Gegenwart von Edelmetall-Katalysatoren beschrieben, gelang es Wörz [24] die Decarbonylierung von Citronellal in Abwesenheit eines Katalysators nachzuweisen. Im Folgenden soll zunächst kurz der Reaktionsmechanismus sowie die Aktivität und Selektivität beeinflussenden Größen der Hydrierung α,β -ungesättigten Aldehyden im Allgemeinen beleuchtet werden.

Adsorbatstruktur und Reaktionsmechanismus

Bei α,β -ungesättigten Aldehyden ergibt sich im ersten Schritt eine Konkurrenz der Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung und der Carbonylgruppe. Sowohl aus thermodynamischer Sicht ($\Delta_R G^\circ = 35 \text{ kJ mol}^{-1}$) als auch aus kinetischer Sicht wird die Hydrierung der C=C-Bindung bevorzugt [30-31]. Speziell bei kurzkettigen Molekülen ohne sterischen Einfluss findet eine Hydrierung der C=O-Bindung nur in geringem Maße statt. Die intramolekulare Selektivität wird demnach entscheidend von der Adsorbatstruktur des Reaktanten beeinflusst, mögliche Adsorbatstrukturen für α,β -ungesättigte Aldehyde an Metalloberflächen sind in Abbildung 9 dargestellt.

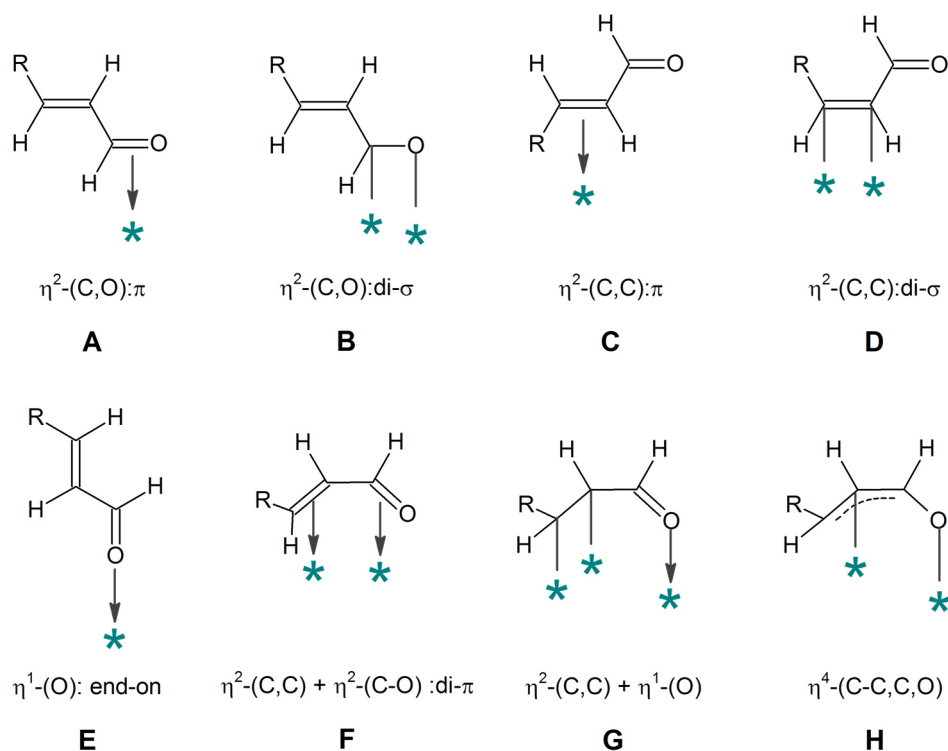
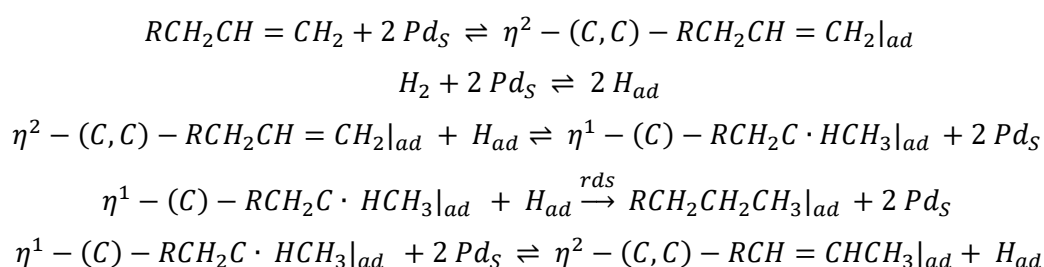


Abbildung 9: Mögliche Adsorbatstrukturen für α,β -ungesättigte Aldehyde an Metalloberflächen nach [31-32].

Die α,β -ungesättigten Aldehyde können jeweils π - oder $\text{di-}\sigma$ -gebunden über die Carbonylgruppe (A und B) sowie die konjugierte C=C-Bindung (C und D) auf der Metalloberfläche adsorbiert sein. Überdies sind eine Adsorption über das Sauerstoffatom der Carbonylgruppe (E) sowie Adsorptionsstrukturen über mehrere Gruppen vorstellbar (F, G und H).

Für heterogen katalysierte Hydrierungen von C=C-Bindungen kann ein *Horiuti-Polanyi-Mechanismus* angenommen werden, dem eine Adsorption beider Reaktanden zugrunde liegt [33]. Der Wasserstoff kann sowohl dissoziativ als auch molekular adsorbieren, die Adsorption der C=C-Bindung des organischen Moleküls kann über die in Abbildung 9 gezeigten unterschiedliche Adsorbatstrukturen erfolgen. Nach der Anlagerung eines auf der Katalysatoroberfläche adsorbierten Wasserstoffatoms an die C=C-Doppelbindung erfolgt entweder die Reaktion mit einem weiteren Wasserstoffatom zum hydrierten Produkt oder die Rückreaktion durch Wiederabspaltung des bereits addierten Wasserstoffatoms. Bei der Rückreaktion ist auch eine Isomerisierung der Doppelbindung möglich. Anhand folgenden Schemas ist eine Hydrierung nach einem *Horiuti-Polanyi-Mechanismus* an Palladium dargestellt. Hierbei wird von einer dissoziativen Adsorption von Wasserstoff ausgegangen.



Die Adsorbatstruktur des α,β -ungesättigten Aldehyds hängt dabei hauptsächlich von den intrinsischen Eigenschaften eines Metalls sowie des Trägermaterials, der Partikelmorphologie und sterischen Effekten von Substituenten an der C=C-Doppelbindung ab, worauf in folgenden Kapiteln näher eingegangen wird.

Metallspezifität

Während an Osmium und Iridium verhältnismäßig hohe Anteile sowie- abhängig der Substituenten an der C=C-Doppelbindung- an Platin, Ruthenium und Kobalt moderate Anteile der Carbonylgruppe α,β -ungesättigter Aldehyde hydriert werden, findet an Nickel, Rhodium und Palladium eine Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung bevorzugt statt [30, 34]. Speziell in der Citralhydrierung fanden Singh *et al.* [35] in einer Studie zu den Eigenschaften unterschiedlicher Metalle eine Reihenfolge der Selektivitäten zu Citronellal bei einem Umsatz von 5 %, die die Bevorzugung der Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung widerspiegelt: Rh > Pd > Ni > Ir > Pt > Co > Ru > Os. Nicht nur die Selektivitäten, sondern auch die Aktivitäten verschiedener Metalle in der Hydrierung von Citral unterscheiden sich enorm. Nach Singh *et al.* [35] steigen die Aktivitäten (*turnover frequencies*, TOF) der unterschiedlichen Metalle in folgender Reihenfolge: Fe << Co < Ni < Rh < Ru < Os < Ir < Pt < Pd. Korreliert werden konnten die Aktivitäten mit dem %d-Charakter der Metalle, einem empirischen Faktor, der den Beitrag der d-Elektronen zu spd-hybridisierten Orbitalen nach der *Resonance Valence Bond Theorie* darstellt. In einer

weiteren Studie an Pt/SiO₂-Katalysatoren konnten *Singh et al.* [36] überdies eine starke Abhängigkeit der intramolekularen Selektivitäten von der Reaktionstemperatur demonstrieren. Während bei einer Reaktionstemperatur von 25 °C eine bevorzugte Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung von Citronellal zu Dihydrocitronellal eintrat, wurde bei 100 °C überwiegend Citronellol gebildet.

Struktursensitivität

Neben der Natur des Metalls spielt desgleichen die Morphologie und/oder die Größe der Partikel eine wichtige Rolle in Bezug auf die Aktivität und/oder die intramolekularen Selektivitäten der Katalysatoren, man spricht von einer *Struktursensitivität*. Zum einen können geometrische bzw. sterische Effekte zum Tragen kommen, zum anderen kann sich die jeweilige Katalysatorperformance durch unterschiedliche Anteile von Ecken- und Kantenatomen bei verschiedenen Dispersitäten deutlich unterscheiden. Bei der Gasphasenhydrierung von Prenal wurde an Pt(111) eine verstärkte Bildung des ungesättigten Alkohols beobachtet, während an Pt(110) eine verstärkte Bildung des gesättigten Aldehyds beobachtet wurde [37]. Über DFT Rechnungen konnten *Delbecq* und *Sautet* [31, 38] zeigen, dass die Adsorbatstrukturen nicht nur von der Art des Metalls, sondern auch von der Morphologie der Partikel abhängen. Während an Pt(111) die C=O-Bindung α,β -ungesättigter Aldehyde bevorzugt absorbiert wird, ist an Pt(111)-Stufen sowie Pd(110) die Adsorption der C=C-Bindung begünstigt, wodurch die unterschiedlichen Resultate der Prenalhydrierung zu erklären sind. Beispielhaft soll hier außerdem die Hydrierung von Zimtaldehyd an Platin-Katalysatoren [39] bzw. Ruthenium-Katalysatoren [40] genannt werden. In beiden Fällen steigt der Anteil der Hydrierung der C=O-Bindung zu Zimtalkohol mit steigender Partikelgröße. Die Autoren vermuteten, dass an kleineren Partikeln die konjugierte C=C-Bindung des Zimtaldehyds bevorzugt adsorbiert wird, während es an größeren Partikeln aufgrund einer sterischen Repulsion zwischen dem Aromaten und dem Metall zu einer Adsorption der Carbonylgruppe kommt. Citral hingegen zeigte keinerlei Abhängigkeit der intramolekularen Selektivitäten von der Größe der Rutheniumpartikel [41], was die Hypothese der sterischen Repulsion des aromatischen Systems des Zimtaldehyds und größeren Partikeln bestätigt.

Einfluss und Effekte des Trägermaterials

Gängige Trägermaterialien sind poröse Metalloxide wie Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ oder Aktivkohle, die in den meisten Fällen als inert angesehen werden können und dazu dienen die spezifische Oberfläche des Metalls zu erhöhen [42-43]. Allerdings kann es beim Einsatz von partiell reduzierbaren Metalloxiden zu speziellen Wechselwirkungen zwischen dem Metall und dem Trägermaterial kommen [30, 32, 42]. Bereits 1978 wurde von *Tauster et al.* [43] eine starke Abhängigkeit des Chemisorptionsverhaltens von der Reduktionstemperatur von auf TiO₂ geträgerten Edelmetallen beschrieben. Bei einer Reduktionstemperatur von 500 °C wurden merklich geringere Mengen CO bzw. Wasserstoff chemisorbiert als nach der Reduktion bei 200 °C, wobei ein Sintern der Metallpartikel über TEM sowie

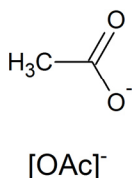
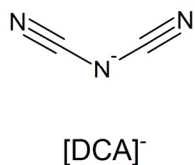
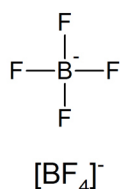
Röntgenbeugung ausgeschlossen wurde. Neben TiO_2 [43-45] wurde ein solches Verhalten auch an ZrO_2 [46] und Nb_2O_5 [47-48] als Trägermaterial beschrieben. Während der Reduktion des Katalysators kann es neben der Reduktion des Metalls auch zu einer Reduktion des Trägers kommen, wodurch Lewis-saure Fehlstellen gebildet werden. Diese partiell oxidierten Spezies „dekorieren“ die Metallpartikel. Über solch unterschiedliche Morphologie der Katalysatoren können auch unterschiedliche Selektivitätsmuster in der Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden erzielt werden [30]. Bei der Hydrierung von Zimtaldehyd an Ru/ZrO_2 beispielsweise konnten die Selektivitäten zum ungesättigten Alkohol von 61 % (Reduktion bei 300 °C) auf 72 % (Reduktion bei 700 °C) gesteigert werden. Nach Meinung der Autoren bewirken die an der Grenzfläche zwischen Metall und Träger gebildeten $\text{Ru-Zr}^{n\pm}$ -Fehlstellen eine Schwächung der Carbonylgruppe, was einen Angriff von Wasserstoff erleichtert [46], man spricht von einem so genannten *SMSI-Effekt* (*strong metal support interaction*) [42].

Einen weiteren eindrucksvollen Effekt auf die selektive Hydrierung von Citral zu Citronellal weisen ionische Flüssigkeiten auf. Wird Pd/SiO_2 mit einer ionischen Flüssigkeit modifiziert kann die Folgehydrierung von Citronellal zu Dihydrocitronellal, dessen Bildung die maximal erreichbare Menthol-Ausbeute senkt, nahezu unterbunden werden. Die Selektivitäten können somit von 40 % - 50 % auf > 99 % gesteigert werden [49-53]. Dementsprechend soll auf die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten sowie auf deren Verwendung in der heterogenen Katalyse im Folgenden näher eingegangen werden.

2.3 Ionische Flüssigkeiten und deren Rolle in der heterogenen Katalyse

Ionische Flüssigkeiten (*ionic liquids*, IL) sind organische, ionische Substanzen mit einem Schmelzpunkt von unter 100 °C, bei Raumtemperatur bereits flüssige ionische Flüssigkeiten werden als *RTILs* bezeichnet. Meist bilden kleinere organische Moleküle, aber auch Bromid- bzw. Chloridionen die Anionen, während meist größere, voluminöse asymmetrische Moleküle die Kationen darstellen [54-55]. Gängige Anionen und Kationen sind in Abbildung 10 dargestellt.

Anionen:



Kationen:

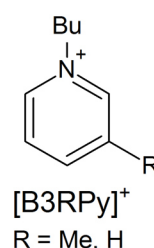
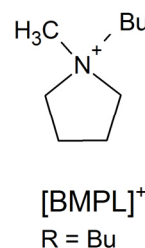
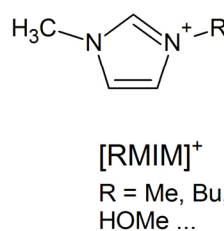


Abbildung 10: Überblick verschiedener Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten. $[\text{BF}_4]^-$: Tetrafluorborat, $[\text{DCA}]^-$: Dicyanamid, $[\text{OAc}]^-$: Acetat, $[\text{RMIM}]^+$: mit Alkylketten substituiertes Imidazoliumion, $[\text{BMPL}]^+$: mit Alkylketten substituiertes Pyrrolidiniumion und $[\text{B3RPy}]^+$: mit Alkylketten substituiertes Pyridiniumion.

Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch ihren vernachlässigbaren Dampfdruck, ihre thermische Stabilität sowie ihre geringe Viskosität aus [54, 56-57]. Durch unterschiedliche Kombination aus Anionen und Kationen lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften über einen breiten Bereich einstellen, wodurch sich für ionische Flüssigkeiten ein breites Anwendungsspektrum, wie beispielsweise in der Speicherung von Kohlenstoffdioxid [58], zur Stofftrennung [59], in der Wechselwirkung mit Cellulose [60] sowie in der (heterogenen) Katalyse [61] ergibt. Auf Letzteres, speziell auf den Einsatz ionischer Flüssigkeiten in Hydrierreaktionen soll im Folgenden näher eingegangen werden. Ionische Flüssigkeiten können als Alternative zu organischen Lösemitteln in Hydrierreaktionen eingesetzt werden [62]. Während bei der Hydrierung von Citral an Pd/C in organischen Lösemitteln durch die einsetzende Folgereaktion Citronellal weiter zu Dihydrocitronellal reagiert und somit Ausbeuten von lediglich 40 % - 50 % erzielt werden konnten, wurde Citral in [BMIM][DCA] nahezu quantitativ zu Citronellal umgesetzt [49]. Aufgrund der geringen Löslichkeit von für industrielle Synthesen bedeutsamen Gasen wie Sauerstoff, Kohlenmonoxid oder Wasserstoff in ionischer Flüssigkeiten [63-64] sowie des hohen Preises für ionische Flüssigkeiten ist ein industrieller Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösemittel aus wirtschaftlicher Sicht weniger rentabel. Um die Menge an eingesetzter ionischer Flüssigkeit zu verringern, ergibt sich die Möglichkeit der Benetzung eines heterogenen Katalysators mit einer dünnen Schicht einer ionischen Flüssigkeit. Hierbei werden zwei Anwendungsmöglichkeiten unterschieden, man spricht von *SILP*- und *SCILL*- Konzepten [65-66], eine schematische Darstellung von *SCILL*- und *SILP*- Katalysatoren ist in Abbildung 11 dargestellt.

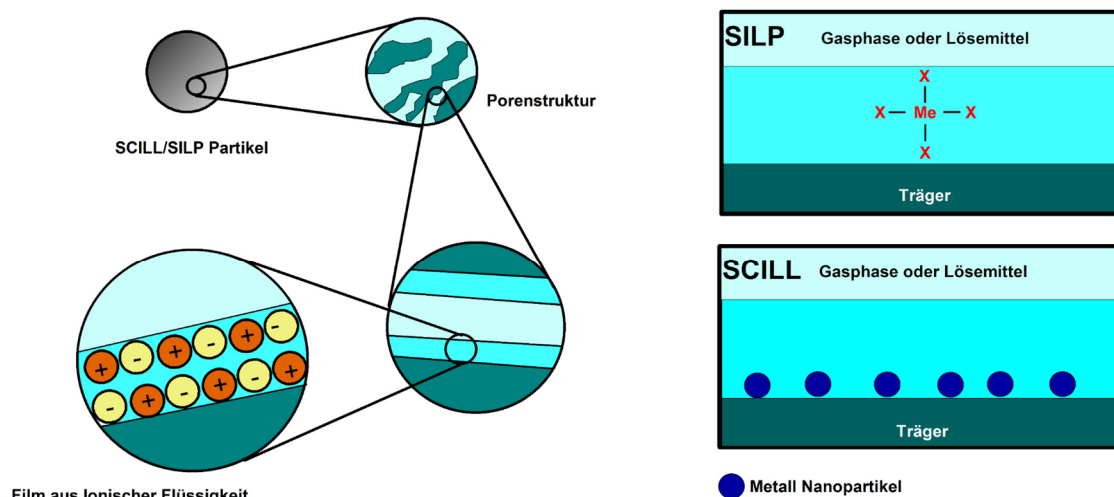


Abbildung 11: Schematische Darstellung von *SCILL*- und *SILP*- Katalysatoren nach [67].

Wird eine dünne Schicht einer ionischen Flüssigkeit, in der ein homogener Katalysator gelöst ist, auf ein poröses Trägermaterial aufgebracht, handelt es sich um eine *supported ionic liquid phase*, kurz *SILP*. Dadurch werden die Vorteile der homogenen Katalyse (hohe Aktivität und Selektivität) mit den Vorteilen der heterogenen Katalyse (hohe Langzeitstabilität und leichte Katalysatorabtrennung) kombiniert [65].

Einsatz findet das *SILP*-Konzept beispielsweise in Hydroformylierungs- und Hydrierungsreaktionen [68]. Wird demgegenüber eine dünne Schicht einer ionischen Flüssigkeit auf einen Metall/Träger- Katalysator aufgebracht spricht man von einem *supported catalyst with ionic liquid layer*, kurz *SCILL* [69]. Durch den Einsatz von *SCILL*-Katalysatoren konnten Selektivitäten in Selektivhydrierungen mehrfach ungesättigter Verbindungen, wie beispielsweise Acetylen [70], Hexin [71], Cyclooctadien [69] sowie Octin [72] deutlich gesteigert werden. Eine ebenso deutliche Steigerung der Selektivitäten in der Hydrierung von Citral zu Geraniol und Nerol bzw. Citronellal konnte an mit [BMIM][NTf₂] und [HMIM][NTf₂] beschichteten Ru/Al₂O₃-Katalysator bzw. mit [BMIM][DCA] beschichteten Pd/SiO₂-Katalysator [49, 51] erreicht werden. In einer umfassenden Charakterisierung verschiedener Pd/SiO₂/*SCILL*-Katalysatoren mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES), temperaturprogrammierter Reduktion (TPR), Röntgenbeugung (XRD) sowie Röntgenabsorptionsspektroskopie (XANES/EXAFS), Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS), H₂-Pulschemisorption und differentieller Kalorimetrie wurden die Ursachen der Unterdrückung der Folgehydrierung von Citronellal untersucht. Während über XANES/EXAFS gezeigt werden konnte, dass die Partikelgröße des Palladiums nicht durch die ionische Flüssigkeit beeinflusst wurde, lieferten H₂-Pulschemisorption und differentielle Kalorimetrie Hinweise darauf, dass die ionische Flüssigkeit die Palladiumpartikel bedeckt. Über XPS-Messungen konnte dabei eine partielle Oxidation des Palladiums in Gegenwart von [BMIM][DCA] nachgewiesen werden, weshalb die Vermutung einer elektronischen Beeinflussung ähnlich wie bei einer Addition eines Zweitmetalls nahe liegt [52]. Überdies wird in diesem ersten Reaktionsschritt der Grundstein für die Bildung des bevorzugten Menthol-Enantiomers, welches wie in Kapitel 2.1 beschrieben die bevorzugten Geruchs- und Geschmackseigenschaften aufweist, gelegt. Somit ist neben der Unterdrückung der Folgehydrierung von Citronellal eine enantioselektive Bildung von (+)-Citronellal notwendig, um in den weiteren Schritten (-)-Menthol zu erhalten. Somit soll im Folgenden auf die enantioselektive Hydrierung an heterogenen Katalysatoren eingegangen werden.

2.4 Enantioselektive Hydrierung an heterogenen Katalysatoren

Durch die Beteiligung des prochiralen Kohlenstoffatoms an der Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung von Citral entsteht an heterogenen Katalysatoren ein racemisches Gemisch der beiden Citronellal-Enantiomere. Um jedoch, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, das wertvolle (-)-Menthol aus Citronellal zu gewinnen, muss entweder auf aufwendige Epimerisierungsprozesse zurückgegriffen werden oder enantiomerenreines (+)-Citronellal eingesetzt werden. Das Reaktionsschema der enantioselektiven Hydrierung von Citral zu (+)- und (-)-Citronellal sowie die daraus entstehenden Menthol-Enantiomere ist in Abbildung 12 dargestellt.

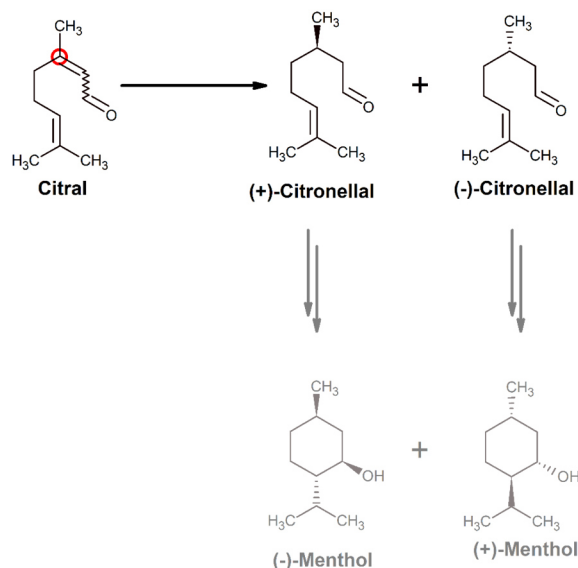


Abbildung 12: Reaktionsschema der enantioselektiven Hydrierung von Citral zu (+)- und (-)-Citronellal sowie die daraus entstehenden Menthol-Enantiomere.

Hohe Enantiomerenüberschüsse sowie Selektivitäten in Hydrierreaktionen werden an homogenen Katalysatoren, bestehend aus einer katalytisch aktiven sowie chiralen Metall-Ligand-Anordnung, erreicht. Aufgrund dessen findet die industrielle Herstellung von (-)-Menthol hauptsächlich an chiralen, homogenen Katalysatoren statt (Kapitel 2.1). Aufgrund des hohen Preises der Metallkomplexe sowie der schwierigen Abtrennung des Katalysators vom Reaktionsgemisch ist jedoch ein heterogener Weg eine vielversprechende Alternative. Dabei wird ein gängiger heterogener Hydrierkatalysator, wie beispielsweise geträgerte Platingruppenmetalle, mit einem chiralen Stoff modifiziert. Im Vergleich mit der klassischen homogenen Katalyse, bei der sowohl die Hydrierung als auch die Enantiodifferenzierung an einem Komplex stattfinden, werden diese in der enantioselektiven heterogenen Katalyse von unterschiedlichen Teilen eines Katalysators realisiert [73]. Zum ersten Mal gelang eine enantioselektive Synthese an einem heterogenen Katalysator im Jahr 1956. Mit einem Palladium/Seide-Katalysator gelang es *Akabori et al.* [74] Derivate von Oximen und Oxazolonen enantioselektiv zu hydrieren. Es zeigte sich jedoch eine starke Abhängigkeit der Katalysatorperformance von der Art der verwendeten Seide [75]. Neben der Möglichkeit, den Modifier als Additiv direkt in die Reaktionslösung zu geben, existieren verschiedenste Varianten den Modifier auf dem Katalysator zu immobilisieren [76]. Im Folgenden wird nur auf Erstere, die sogenannte *in-situ Modifikation*, eingegangen. Über die Zeit etablierten sich schließlich nur zwei erfolgreiche Katalysatorsysteme. Zum einen mit Weinsäure/NaBr modifizierte Nickel-Katalysatoren und zum anderen mit Chinolin-Alkaloiden modifizierte Platin-Katalysatoren, jeweils zur enantioselektiven Hydrierung von β -funktionalisierten Ketonen bzw. α -Ketosäurederivaten [77]. Letzteres ist das bisher am besten untersuchte bzw. verstandene Reaktionssystem [78-79] und soll somit im Folgenden kurz beleuchtet werden. Als Substrate werden hauptsächlich Methyl- und Ethylpyruvat eingesetzt. Neben der Wahl eines geeigneten Modifiers hat das

Lösemittel sowie der Katalysator an sich einen großen Einfluss auf Aktivität, Selektivität und vor allem Enantioselektivität, während der Einfluss verschiedener Reaktionsbedingungen wie Druck und Temperatur nur gering ausgeprägt ist. Die Chiralität des eingesetzten Modifiers entscheidet hier über die Chiralität des hydrierten Produktes. Bei der Hydrierung von Ethylpyruvat an Platin-Katalysatoren wird unter Einsatz der (-)-Enantiomere der Chinolin-Alkaloide im Überschuss (+)-Ethyllactat gebildet, während unter der Verwendung der (+)-Enantiomere als Modifier (-)-Ethyllactat bevorzugt gebildet wird [78-79]. Das Trägermaterial hat kaum einen Einfluss auf die Enantioselektivität, während die Wahl des Aktivmetalls die Enantioselektivität maßgeblich beeinflusst. Allein an Platin konnten gute Enantioselektivitäten erzielt werden, während an Ruthenium, Palladium und Rhodium keine bzw. nur mäßige Enantioselektivitäten erzielt wurden [80-81]. Überdies zeigte sich ein Anstieg der Aktivität und Enantioselektivität in der Hydrierung von Ethylpyruvat an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren mit der Größe der Platin-Partikel bis hin zu Enantiomerenüberschüssen von 80 % an Katalysatoren mit Partikeln > 3 nm [82-83]. Ausführliche Übersichtsartikel zu diesem Reaktionssystem bieten *Baiker* [79], *Blaser* [78], *Glorius* [77] sowie *Wilkinson* [81]. Das erste und bisher einzige heterogen Katalysatorsystem zur enantioselektiven Hydrierung von Citral wurde 2010 von der *Takasago International Corporation* vorgestellt [84-85]. Durch die Kombination von geträgerten Palladium-Katalysatoren mit verschiedenen 2-Diarylmethylpyrrolidinen sowie Trifluoressigsäure konnten exzellente Enantiomerenüberschüsse von bis zu 89 % erzielt werden. Der von den Autoren vorgeschlagene Reaktionsmechanismus ist in Abbildung 13 dargestellt.

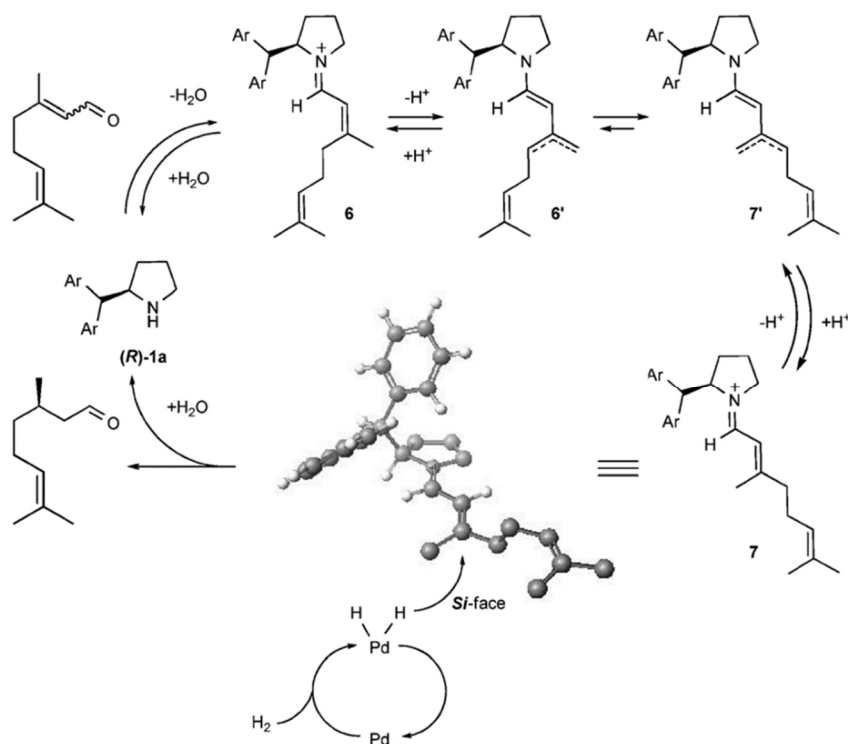


Abbildung 13: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der heterogenen Hydrierung von Citral in Gegenwart von 2-Diarylmethylpyrrolidinen [85].

Danach bildet Citral mit dem 2-Diarylmethylpyrrolidin ein Iminium-Kation, welches mit einer sterisch stabileren E-Iminiumspezies im Gleichgewicht steht. Durch die begünstigte räumliche Anordnung kann ein Angriff von der Si-Seite erfolgen und somit das (+)-Citronellal gebildet werden. Auch dieses System zeigt starke Abhängigkeiten der Enantioselektivität von den Reaktionsbedingungen. Während erneut Träger sowie Reaktionstemperatur keinen bedeutenden Einfluss zeigten, konnte durch den Einsatz unterschiedlicher Derivate des 2-Diarylmethylpyrrolidinen sowie durch die Wahl eines geeigneten Lösemittels die Enantioselektivität deutlich erhöht werden. Darüber hinaus spielt in diesem Reaktionssystem die Wahl der zugegebenen Säure eine große Rolle. Während ohne Säurezugabe nur geringe Enantiomerenüberschüsse erzielt wurden, konnte nur durch Zugabe von Trifluoressigsäure ein hoher Enantiomerenüberschuss erzielt werden. Andere Säuren wie Trichloressigsäure, Salzsäure oder Mandelsäure führten zu geringeren Überschüssen [84]. Unter Verwendung von 5%Pd/BaSO₄ in Kombination mit einem Butanol substituierten 2-Diarylmethylpyrrolidin und Butanol/Wasser als Lösemittel konnte nach 21 Stunden eine Ausbeute von 78 % sowie ein Enantiomerenüberschuss von 88 % erzielt werden [85]. Für einen industriellen Einsatz ist neben der Selektivität und Enantioselektivität auch die Langzeitstabilität von großem Interesse. Hierzu wurden jedoch von den Autoren keine Angaben gemacht [84]. Für die Hydrierung von Ethylpyruvat an Pt/Zeolith-Katalysatoren konnte die Enantioselektivität nur durch erneute Zugabe des Modifiers erhalten bleiben [86].

2.5 Die Cyclisierung von Citronellal als Schlüsselschritt der Herstellung von Menthol

Bei der Cyclisierung von Citronellal handelt es sich um eine intramolekulare *Carbonyl-En*-Reaktion. Hierbei wird ein Wasserstoffatom des *Ens*, ein Alken, welches ein allylisches Wasserstoffatom besitzt, auf das *Enophil*, ein Carbonylgruppe tragende Substanz, übertragen. Dadurch wird die Doppelbindung des *Ens* verschoben. Sowohl ein schrittweiser als auch ein konzertierter Mechanismus ist denkbar. Aufgrund der drei asymmetrischen Kohlenstoffatome können insgesamt vier verschiedene Isopulegol-Diastereomerenpaare gebildet werden. Das thermodynamisch stabilste Diastereomerenpaar ist das (±)-Isopulegol aufgrund der äquatorialen Stellung aller Substituenten, bei den anderen Diastereomeren sind hingegen nur zwei in äquatorialer Stellung. Von *Mäki-Arvela et al.* [87] wurde die Verteilung der Diastereomere über quantenmechanische Berechnungen untersucht. Demnach beträgt die Energiedifferenz zwischen Isopulegol und den anderen Diastereomerenpaaren 15 kJ mol⁻¹ bis 19 kJ mol⁻¹. Es wird angenommen, dass die Cyclisierung von Citronellal über ein zunächst protoniertes Citronellal verläuft, was schließlich zum thermodynamisch stabilsten protonierten Isopulegol cyclisiert. Die Energie des Übergangszustandes von neo-Isopulegol ist um 14,5 kJ mol⁻¹, die von iso-Isopulegol um 7,1 kJ mol⁻¹ und die von neo-Isopulegol um 5,0 kJ mol⁻¹ zu der von Isopulegol erhöht, was einer Boltzmann-Verteilung der Diastereomere von 77 : 15 : 7 : 1 (ISP : n-ISP : i-ISP : ni-ISP) entspricht. Die experimentell ermittelte Verteilung der Diastereomere stimmt in guter Näherung mit der theoretischen überein. Analog zu den in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Defunktionalisierungs- bzw.

Dimerisierungsreaktionen von Citral ist unter den gegebenen sauren Bedingungen eine Defunktionalisierung der Isopulegole sowie eine Dimerisierung von Citronellal und Isopulegol möglich: Über eine intramolekulare Dehydrierung der Isopulegole können p-Menthadiene entstehen [87-91]. Die verschiedenen Diastereomere zeigen aufgrund ihrer unterschiedlichen Konfiguration eine unterschiedlich starke Defunktionalisierung, worauf in Kapitel 2.7 genauer eingegangen wird. Über eine intermolekulare Dehydrierung hingegen können Isopulegole verschiedene Di-Isopulegol-Ether bilden, die sich mit dem gebildeten Wasser zu Dimeren von 3,8-p-Menthandiol umsetzen können [91-95]. Des Weiteren sind sauer katalysierte Isomerisierungen denkbar. Außerdem kann Citronellal über eine Aldoladdition bzw. -kondensation dimerisieren [28, 93]. Ein Reaktionsschema samt aller Nebenprodukte ist in Abbildung 14 dargestellt.

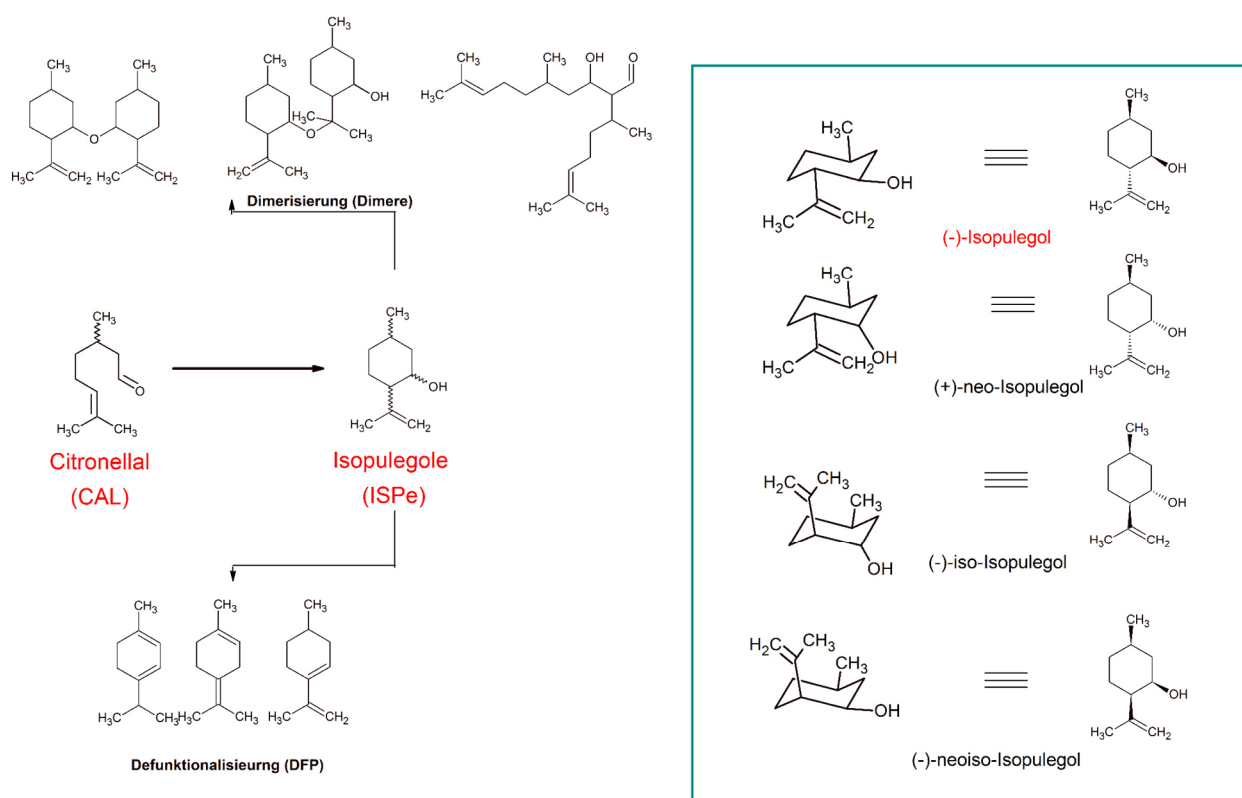


Abbildung 14: Reaktionsschema der Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegolen.

Für diese Reaktion wurden in der Literatur unterschiedliche Katalysatorsysteme beschrieben, die im Folgenden näher beleuchtet werden sollen.

2.5.1 Lewis-Säuren und Heteropolysäuren

Bereits 1978 wurden von Nakatani *et al.* [96] unterschiedlichste Lewis-Säuren, wie diverse Zinksalze, FeCl_3 , AlCl_3 , sowie verschiedene Antimon- und Zinnsalze getestet. Dabei konnten an Zinkhalogeniden die höchsten Diastereoselektivitäten von 95 %, 94 % und 88 % (ZnI_2 , ZnBr_2 und ZnCl_2) erreicht werden. Diese hohen Diastereoselektivitäten konnten in weiteren Arbeiten bestätigt werden [97-98]. Darüber

hinaus wird ZnBr_2 aufgrund dieser hohen Diastereoselektivität sowie Aktivität, wie in Kapitel 2.1 beschrieben, zur Cyclisierung von Citronellal in industriellem Maßstab eingesetzt [7, 9-10]. Um Lewis-Säuren zu heterogenisieren, fixierten *Milone et al.* [99-100] verschiedene Zinksalze (ZnX_2 ($\text{X}=\text{Cl}$, Br , NO_3)) auf SiO_2 . An allen Katalysatoren wurden ausschließlich Isopulegole gebildet. Dabei zeigte $\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ mit 86 % die höchste Diastereoselektivität zu (\pm)-Isopulegol, an $\text{ZnCl}_2/\text{SiO}_2$ wurden zwar ähnliche Selektivitäten erzielt, jedoch geringere Aktivitäten. $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{SiO}_2$ zeigte sowohl eine deutlich geringere Aktivität sowie eine Diastereoselektivität von nur 78 %. Überdies wurde vermutet, dass die Reaktion speziell an Lewis-sauren Zentren verläuft. *Jacob et al.* [101] untersuchte ähnliche Katalysatorsysteme unter Mikrowellenstrahlung sowie unter Verwendung von natürlichem Zitronengrasöl. Hierbei konnten mit $\text{ZnCl}_2/\text{SiO}_2$, $\text{FeSO}_4/\text{SiO}_2$ sowie HCl/SiO_2 ähnliche Selektivitäten, jedoch geringere Diastereoselektivitäten erzielt werden. Neueste Forschungsergebnisse der *Takasago International Corporation* zeigen, dass die schon sehr gute Diastereoselektivität von Lewis-Säuren, besonders bei Zinkbromid, durch die Verwendung von aluminiumhaltigen Komplexen (beispielsweise 2-Cycloalkyl-6-Phenylphenolen) deutlich übertroffen werden kann ($> 99\%$) [102-105]. An geträgerten Heteropolysäuren wie beispielsweise $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ konnten ebenfalls hohe Selektivitäten sowie Diastereoselektivitäten von bis zu 80 % erzielt werden [104, 106-107]. Dazu veröffentlichten *Vandichel et al.* [98] 2013 eine umfassende experimentelle sowie theoretische Studie über die Aktivität und Selektivität der Lewis-Säuren ZnBr_2 , Aluminum-tris(2,6-diphenylphenoxid) (ATPH) sowie dem metallorganischen Gerüst Cu_3BTC_2 (BTC = Benzen-1,3,5-tricarboxylat) in der Cyclisierung von Citronellal. Aufgrund seiner großen Liganden wird an ATPH die höchste Diastereoselektivität von $> 99\%$ erhalten. Es wurden Diastereomerenverteilungen anhand eines umfangreichen Satzes von diastereomeren Übergangszuständen ermittelt sowie die Unterschiede der freien Gibbs-Energie anhand von ab-initio-Simulationen berechnet. Es stellte sich heraus, dass die Verteilung der Diastereomere an ATPH sowie ZnBr_2 kinetisch kontrolliert ist.

2.5.2 Feste Säuren

Aufgrund der Löslichkeit der Lewis-Säuren sowie der Schwierigkeiten bei deren Heterogenisierung sind feste Säuren von großem Interesse. *Fuentes et al.* [94] untersuchten 1988 die Cyclisierung von Citronellal an den Zeolithen Klinoptilolith, Mordenit und Faujasit. Die Aktivität konnte mit der Anzahl Brønstedtsaurer Zentren in Zusammenhang gebracht werden. Die Selektivität zu Dimeren, welche den größten Anteil unerwünschter Nebenprodukte ausmachte, konnte bereits mit der Größe der Poren und damit der Zugänglichkeit der sauren Zentren korreliert werden. *Shieh et al.* [90-91] untersuchten die Bildung von Isopulegolen an mesoporösen Molekularsieben sowie Zeolithen sowohl in der Flüssigphase als auch in der Gasphase. Neben Isopulegolen wurden auch Menthon, Pulegol sowie Defunktionalisierungsprodukte und Dimere gebildet. In der Gasphase nahm der Umsatz an Citronellal

in folgender Reihenfolge ab MCM-41>H-ZSM-5>H-BEA>USY, was mit der Anzahl saurer Zentren korreliert wurde [90]. In der Flüssigphase konnten mit Al-MCM-41 die besten Resultate erzielt werden, der Umsatz korrelierte ebenso mit der Anzahl saurer Zentren [91]. Des Weiteren konnte die Dimerisierung über die Verwendung von Lösemitteln mit höherer Polarität verringert und somit die Selektivität zu den Isopulegolen gesteigert werden. Auch dies wurde mit der besseren Zugänglichkeit der sauren Zentren bei polaren Lösemitteln erklärt. An heterogenen anorganischen Fluoriden konnten *Coman et al.* [108] Selektivitäten von über 90 % sowie Diastereoselektivitäten von über 85 % erzielen. Von verschiedenen Arbeitsgruppen wurde sulfatiertes Zirkonoxid ($\text{ZrO}_2\text{-SO}_4$) eingesetzt. Während *Cortés et al.* [109] eine quantitative Bildung von Citronellal beschrieben, berichteten *Yadav et al.* [92, 110] sowie *Chuah et al.* [88] von einer verstärkten Bildung von Dimeren. Die Diastereoselektivitäten lagen in allen Fällen bei etwa 50 % - 60 %. Es wurde gezeigt, dass eine verstärkte Bildung der sterisch anspruchsvollen Dimere durch eine Verkleinerung der Katalysatorporen, was entweder über eine Variation der Kalzinierungstemperatur oder über die Bildung eines Komposites aus sulfatiertem Zirkonoxid und einem Kohlenstoffmolekularsieb erhalten wurden, vermindert werden konnte. *Dongil et al.* [111] konnten eine solche diffusionslimitierte Unterdrückung der unerwünschten Dimerisierung ebenso an Kohlenstoffnanoröhren, deren Poren über eine oxidative Behandlung verkleinert wurden, erst kürzlich bestätigen. Auch *Mäki-Arvela et al.* [87] untersuchten die Cyclisierung von Citronellal an Zeolithen sowie mesoporösen Materialien. Es konnte an allen getesteten Katalysatoren eine fast quantitative Bildung von Isopulegolen beobachtet werden, die Diastereoselektivitäten betrugen zwischen 55 % und 72 %. Es wurde gezeigt, dass der Anteil der Diastereomere sich im Reaktionsverlauf nicht ändert, sodass eine Umwandlung der Diastereomere ausgeschlossen werden konnte. Einen Zusammenhang zwischen der Aktivität der Katalysatoren mit der spezifischen Oberfläche sowie der Anzahl saurer Zentren konnte nicht gefunden werden. Zeolith H-ZSM 5 zeigte jedoch eine deutlich verringerte Aktivität als beispielsweise Zeolith H-BEA, was auf eine Diffusionslimitierung in den Mikroporen des Zeolithen zurückgeführt werden konnte. Eine detaillierte Studie über den Effekt der Porengröße und des Lösemittels auf die Cyclisierung von Citronellal an Sn-SBA-15 sowie Sn-BEA-Katalysatoren wurde erst kürzlich von *Müller et al.* [112] veröffentlicht. Durch Infrarotspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Koordination von Acetonitril als Lewis-Base an die Lewis-sauren Zentren der Katalysatoren die drastische Verminderung der Aktivität erklären kann. Aufgrund der besseren Zugänglichkeit der Aktivzentren von SBA-15 ist der Effekt an diesem Katalysator stärker ausgeprägt als an dem mikroporösen Sn-BEA. Die guten Diastereoselektivitäten von etwa 70 % an H-BEA bei fast quantitativer Umsetzung konnten über ionenausgetauschte BEA-Zeolithe nochmals deutlich gesteigert werden. *Corma et al.* [113] konnten an Sn-BEA eine Diastereoselektivität von 85 % bei einer Selektivität von > 98 % erreichen. Außerdem gelang die Übertragung in den kontinuierlichen Betrieb. Eine Diastereoselektivität von 93 % bei einer Selektivität von 98 % konnten *Yongzhong et al.* [114] an Zr-BEA erzielen. Diese blieb über vier Recycling-Zyklen erhalten. Neben Zr-BEA und Sn-BEA wurden auch Al-

BEA und Ti-BEA[113-114] sowie Al-MSU und H-Y [114] getestet. Während die Selektivitäten dieser Katalysatoren bei > 90 % lagen, konnte keine Verbesserung bzw. an Ti-BEA sogar eine Verminderung der Diastereoselektivität auf 56 % [113] bzw. 59 % [114] beobachtet werden. Ergänzend dazu untersuchten 2013 *Jimeno et al.* [115] die Cyclisierung von Citronellal an $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)_x$ und $\text{ZrO}_2(\text{SiO}_2)_x$ Mischoxiden. $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)_x$ Mischoxide wiesen analog zu den Ergebnissen von *Yongzhong et al.* [114] und *Corma et al.* [113] eine geringere Aktivität und vor allem eine geringere Diastereoselektivität als die $\text{ZrO}_2(\text{SiO}_2)_x$ Mischoxide (59 % - 65 % vs. 68 % - 74 %) auf. Anhand von Carbonyl-En-Reaktionen mit unterschiedlichen Edukten konnte gezeigt werden, dass die Diastereoselektivität mit der Art der sauren Zentren korreliert. Es ist bekannt [116-117], dass bestimmte Enale an Brønstedt-sauren Zentren (beispielsweise $\text{TiO}_2(\text{SiO}_2)_x$) speziell cis-Produkte hervorbringen, während an Lewis-sauren Zentren (beispielsweise $\text{ZrO}_2(\text{SiO}_2)_x$) trans-Produkte gebildet werden. Dies bestätigt auch die oben beschriebenen hohen Diastereoselektivitäten unter der Verwendung von Lewis-Säuren wie ZnBr_2 . *Chuah et al.* [88] testete neben sulfatiertem und phosphatiertem Zirkonoxid andere feste Säuren wie Zeolith H-BEA, SiO_2 , Nafion und ZnCl_2 /Montmorillonit. Sie konnten besonders zeigen, dass Materialien, die eine Kombination aus stark Lewis-und schwach Brønstedt-sauren Zentren, wie beispielsweise Zeolith H-BEA, aufzeigen eine hohe Aktivität sowie eine sehr hohe Selektivität aufweisen. An Materialien mit sehr starken sauren Zentren wie sulfatiertes Zirkonoxid überwiegen hingegen die Defunktionalisierung und Dimerisierung. Es wurde ein Mechanismus postuliert, in dem Citronellal an stark sauren Lewis-Zentren koordiniert und die Cyclisierung durch eine Protonierung initiiert wird. Dieser postulierte Mechanismus ist in Abbildung 15 gezeigt.

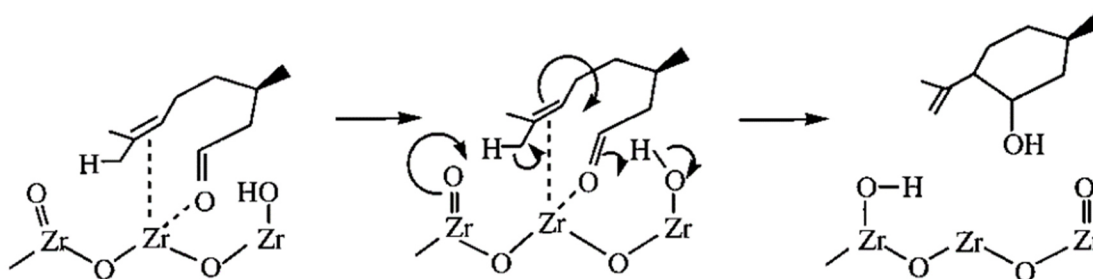


Abbildung 15: Von *Chuah et al.* [88] postulierter Mechanismus der Cyclisierung von Citronellal.

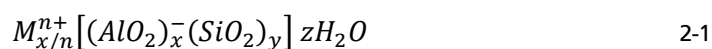
Neațu et al. [97] konnten zeigen, dass die Aktivität unterschiedlicher Zeolithe in der Cyclisierung von Citronellal durch ein Beladen mit Iridium deutlich gesteigert werden konnte. Die Autoren erklärten dieses Verhalten mit der Annahme, dass partiell oxidiertes Iridium zu Lewis-sauren Zentren führt. Analog zu dem von *Chuah et al.* [88] postulierten Mechanismus koordiniert Citronellal an diesen Lewis-sauren Zentren, während die Cyclisierung durch eine Protonierung initiiert wird. *Trasarti et al.* [118-119] untersuchten die Cyclisierung von Citronellal an den festen Säuren ZnO/SiO_2 und Cs-HPA. An dem ausschließlich Lewis-sauren ZnO/SiO_2 sowie dem ausschließlich Brønstedt-sauren Cs-HPA-Katalysator

war eine deutlich geringere Aktivität zu verzeichnen als an H-BEA sowie an Al-MCM-41, die eine Kombination aus stark Lewis- und schwach Brønstedt-sauren Zentren aufweisen, womit ebenfalls der oben beschriebenen postulierten Mechanismus von *Chuah et al.* [88] bekräftigt wurde. Die beschriebenen Katalysatorsysteme werden in Kapitel 9.1 im Anhang in Tabelle 18 zusammengefasst. Es lässt sich schlussfolgern, dass Katalysatoren, die schwach Brønstedt-saure Zentren sowie stark Lewis-saure Zentren aufweisen, die Cyclisierung von Citronellal fördern [88]. Des Weiteren sollten die Poren des Katalysators klein genug sein, um eine Bildung von Dimeren aus sterischer Sicht (*Produktformselektivität*) zu unterbinden [92, 110]. Beide Anforderungen, stark Lewis-saure Zentren sowie kleine Poren, werden von Zeolithen erfüllt. Deswegen soll im Folgenden kurz auf die Eigenschaften von Zeolithen, im Speziellen von Zeolith BEA, eingegangen werden.

2.6 Zeolithe

Aufbau und Struktur

Zeolithe sind kristalline Alumosilikate bestehend aus $\text{AlO}_{4/2}^-$ - und $\text{SiO}_{4/2}^-$ -Tetraedern, deren Sauerstoffatome zur Verbrückung dienen [120-121]. Über Alkali- und Erdalkaliionen, wie Natrium, Kalium, Magnesium und Calcium wird die durch die AlO_4^- -Tetraeder eingebrachte negative Ladung kompensiert [120]. Diese Kationen befinden sich in Hohlräumen des Gitters, sodass sie zum einen leicht beweglich und zum anderen nachträglich austauschbar sind [120]. Da diese Stoffgruppe beim Erhitzen zu sieden scheint, wurden sie von ihrem Entdecker, dem schwedische Mineraloge *Axel Frederik Cronstedt* [120, 122], im Jahr 1756 Zeolithe genannt, ein Kunstwort zusammengesetzt aus dem griechischen ζέω (*zeein*) für sieden und λίθος (*lithos*) für Stein [120]. Diese phänomenologische Bezeichnung beschreibt die Eigenschaft von Zeolithen ihr Kristallwasser reversibel aufnehmen und abgeben zu können [120]. Für die Zusammensetzung ergibt sich folgende allgemeine Formel:



M entspricht dem Kation mit der Ladung n (meist $1+$ oder $2+$), wobei auch Protonen zur Kompensation der Ladung dienen können, wodurch Zeolithe saure Eigenschaften erhalten. Die Anzahl der vom Kristall aufgenommenen Wassermoleküle wird durch den Faktor z beschrieben, während das molare Si:Al-Verhältnis, auch Modul genannt, durch $y:x$ beschrieben wird. Da die Verbindung zweier Aluminiumatome über ein Sauerstoffatom (Al-O-Al-Bindung) instabil ist, kann dieses Verhältnis nicht kleiner als 1 sein (*Löwenstein-Regel*) [123]. Ein weiterer Bereich von Si:Al-Verhältnissen ist möglich, wodurch Acidität bzw. Basizität, Hydrophilie sowie die Stabilität des Zeolithen beeinflusst wird [3, 124]. Durch unterschiedlichste Verknüpfung der Sauerstoffatome ergibt sich eine Vielzahl unterschiedlicher Poren und/oder Kanäle. Es existieren Sechs-, Acht-, Neun-, Zehn-, Zwölf-, Vierzehn-, Achtzehn- und

Zwanzigringzeolithe, wobei eine Einteilung in engporige (Achtring), mittelporige (Zehnring) und weitporige Zeolithe (Zwölfring) erfolgt. Die Porengröße der Zeolithe beträgt in der Regel zwischen etwa 0,2 nm und 1,2 nm [125], nach IUPAC [126] handelt es sich somit um mikroporöse Materialienⁱⁱ. Da diese Größenordnung im Bereich der Größe einfacher organischer Moleküle liegt, können in der heterogenen Katalyse die formselektiven Eigenschaften von Zeolithen ausgenutzt werden [125]. Beispielsweise können ausschließlich Moleküle bestimmter Größe am Katalysator umgesetzt werden (*Eduktformselektivität*) oder die Bildung bestimmter sperriger Nebenprodukte unterdrückt werden (*Produktformselektivität* bzw. *Formselektivität des Übergangszustands*) [3, 125]. Aufgrund dieser Eigenschaften weisen Zeolithe ein breites Anwendungsspektrum auf. Der Verbrauch an Zeolithen liegt bei etwa 5 Millionen Tonnen (2008) pro Jahr, der größte Anteil wird hier von der Waschmittelindustrie als Ersatz für Phosphate verwendet [121]. Des Weiteren finden Zeolithe Anwendung als Katalysatoren. Beispielsweise wird Faujasit zum katalytischen Cracken sowie Hydrocracken von Rohöl verwendet, während ZSM 5 für das Entwachsen von Mitteldestillat, für die Alkylierung von Benzen, die Disproportionierung von Toluol, der Isomerisierung von Xylol sowie zur Umwandlung von Methanol in Olefine verwendet [3] wird. Da sich Zeolith Beta bzw. BEA sowohl in der eigenen Arbeit als auch in der Literatur als effektivster Katalysator für die Cyclisierung von Citronellal herausstellte, soll an dieser Stelle die BEA-Struktur genauer vorgestellt werden. Eine dreidimensionale Darstellung der Elementarzelle, die lineare Kanäle mit deren Innendurchmesser sowie die schraubenförmig gewundene Zwölfringkanäle des Zeolith BEA ist in Abbildung 16 dargestellt.

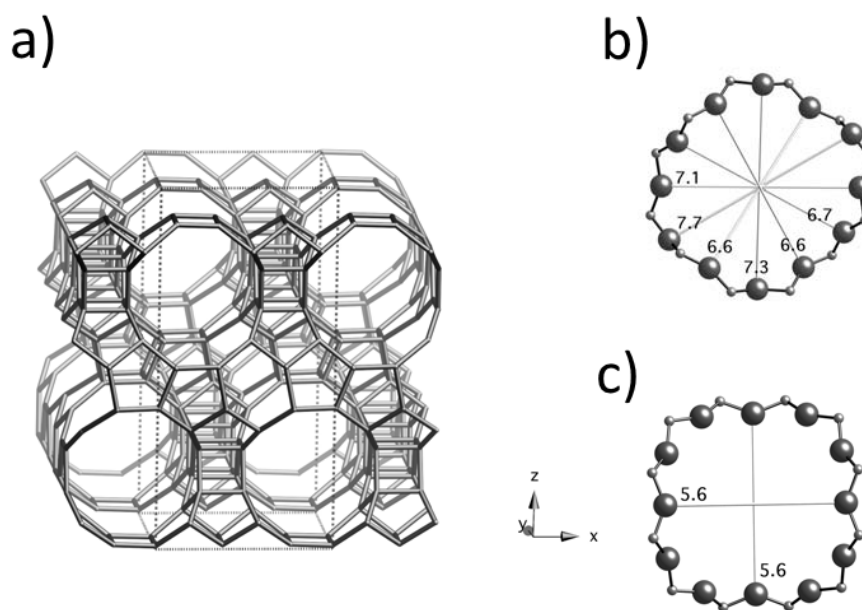


Abbildung 16: Zeolith BEA: a) Dreidimensionale Darstellung der Elementarzelle sowie b) lineare Kanäle und deren Innendurchmesser und c) schraubenförmig gewundene Zwölfringkanäle [127].

ⁱⁱ $d_{\text{Pore}} \leq 2 \text{ nm}$: Mikroporen; $d_{\text{Pore}} 2 \text{ nm} - 50 \text{ nm}$: Mesoporen; $d_{\text{Pore}} \geq 50 \text{ nm}$: Makroporen

Die erstmalige Synthese des Zeoliths BEA gelang im Jahr 1967, $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisse von 10 bis weit über 100 wurden beschrieben [128]. Zeolith BEA gliedert sich mit untereinander dreidimensional verbundenen Zwölfringporen in die Reihe weitporiger Zeolithe ein. In zwei Raumrichtungen verlaufen sich kreuzende lineare Kanäle mit einem Innendurchmesser von $0,77 \text{ nm} \cdot 0,66 \text{ nm}$. Durch die Kreuzungspunkte verlaufen schraubenförmig gewundene Zwölfring-Kanäle mit einem Durchmesser von $0,56 \text{ nm} \cdot 0,56 \text{ nm}$, die eine dritte Raumrichtung aufspannen [127]. An den Kreuzungspunkten der Kanäle befinden sich Räume mit einem Durchmesser von etwa $1,2 \text{ nm}$, welche auch Molekülen Platz bieten, die nicht in Mikroporen diffundieren können [129].

Acidität und Stabilität von Zeolithen

Durch Austausch der Alkationen mit NH_4^+ -Ionen und anschließendem Erhitzen entsteht die Wasserstoff-Form von Zeolithen, die den Zeolithen ihre sauren Eigenschaften verleiht. Durch die Koordination eines Protons an die negative Ladung des Zeolithgerüsts werden Brønstedt-saure Zentren gebildet [3]. Folglich steigt die Anzahl Brønstedt-saurer Zentren mit dem Aluminiumanteil, gleichzeitig nimmt die Anzahl saurer Zentren ab, während die Stärke der einzelnen Zentren zunimmt. Die Acidität insgesamt durchläuft dementsprechend ein Maximum [130-131]. Werden H-Zeolithe weiter erhitzt, kommt es zunächst durch die Freisetzung von Wasser zur Bildung koordinativ ungesättigter Aluminiumionen mit Lewis-saurem Charakter [3, 132]. Je nach Beständigkeit des Zeolithen kommt es bei höheren Temperaturen zu einem (partiellen) Aufbrechen des Gerüsts, was zu aciden Al-OH-Gruppen am partiell hydrolysiertem Zeolith-Gerüst führt [124, 133-134], worauf später genauer eingegangen wird. Des Weiteren wird auch die Hydrophilie von Zeolithen durch das Si:Al-Verhältnis bestimmt. H-Zeolithe mit hohem Aluminiumanteil sind hydrophiler als Zeolithe mit geringem Aluminiumanteil [3]. Die Stabilität des Zeolithgerüsts kann durch einen erhöhten Siliciumanteil gesteigert werden. Dementsprechend weisen Zeolithe mit geringem Si:Al-Verhältnis (1-1,5) eine geringe thermische Stabilität sowie geringe Stabilität in Säuren, jedoch eine hohe Stabilität in Basen auf. Zeolithe mit hohem Si:Al-Verhältnis (> 10) hingegen sind thermisch sehr stabil, weisen eine hohe Beständigkeit gegenüber Säuren, jedoch nur eine niedrige Beständigkeit gegenüber Basen auf. Gerade wegen der hohen thermischen Stabilität finden Zeolithe mit hohem Siliciumanteil industriellen Einsatz.

Dealuminierung von Zeolithen

Wie bereits beschrieben, weisen aluminiumärmere Zeolithe eine höhere thermische Stabilität auf. Ein Einstellen des Siliciumanteils über die Präparation ist nur bei bestimmten Zeolithen bzw. nur bis zu einem gewissen Grad möglich [135]. Über unterschiedliche Methoden, wie beispielsweise durch Behandlung mit unterschiedlichen Mineralsäuren [136-137], durch hydrothermale Behandlung [138] sowie durch isomorphe Substitution [139] kann der Siliciumanteil von Zeolithen durch einen nachgeschalteten Schritt erhöht werden [3]. Anzumerken ist an dieser Stelle, dass der Begriff

Dealuminierung sich auf den Austrag von Aluminium aus dem Zeolithgerüst bezieht. Das Aluminium bleibt weiterhin als *Extragerüst-Aluminium* (*extra-framework alumina*, *EF-Al*) vorhanden, kann jedoch später über chemische Methoden herausgelöst werden. Beispielsweise findet dealuminierter Zeolith Y aufgrund seiner hohen thermischen Stabilität Einsatz als Katalysator für Crackverfahren [3]. Die Kristallstruktur dealuminierter Zeolithe bleibt in röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen erhalten. Durch eine Kontraktion des Kristallgitters verschieben sich die Beugungswinkel leicht zu höheren 2θ -Werten [135, 140-141]. Hingegen wird die Anzahl und Natur der sauren Zentren der Zeolithe maßgeblich durch eine Dealuminierung beeinflusst. Je höher der Grad der Dealuminierung, desto geringer die Anzahl saurer Zentren insgesamt, aber desto höher auch der Anteil an Lewis-sauren Zentren [140]. Da BEA-Zeolithe eine moderate thermische und hydrothermale Stabilität aufweisen, tritt schon bei vergleichsweise geringen Temperaturen von etwa 400 °C eine Dealuminierung ein [140-141]. Die deutlich veränderten strukturellen Eigenschaften der dealuminierten Zeolithe kann man sich in der Katalyse zunutze machen. *Lenarda et al.* [140] konnten deutliche Unterschiede im Produktspektrum der *Baeyer-Villiger Oxidation* von Cyclohexanon an dealuminierten und nicht dealuminierten H-BEA Zeolithen erzielen, während die Aktivität kaum beeinflusst wurde. Je höher der Grad der Dealuminierung und folglich höher der Anteil Lewis-saure Zentren, desto geringer war die Selektivität zum unerwünschten Dicyclohexyldienperoxid. Ebenfalls *Lenarda et al.* [140] setzten dealuminierten Zeolith H-BEA in der Acylierung von Anisol ein. Je höher der Grad der Dealuminierung, desto geringer war die Ausbeute bei einer quantitativen Bildung von p-Methoxypropiofenon. Begründet wurde dies durch die hydrophobere Oberfläche des dealuminierten Zeolithen, weswegen die polaren Substanzen schlechter koordinieren konnten. *Casagrande et al.* [142] zeigten, dass die Diastereoselektivität der *Friedel-Crafts-Acylierung* von 2-Methoxynaphthalen beeinflusst werden konnte. Die Bildung des 6-Isomers stieg mit wachsendem Dealuminierungsgrad aufgrund der geringeren Mobilität der sterisch anspruchsvolleren Isomere in den durch *EF-Al* belegten Poren.

2.7 Möglichkeiten der Umwandlung von Citral bzw. Citronellal in Menthol

In den vorangegangenen Kapiteln wurden die ersten beiden Teilschritte der Synthese von Menthol aus Citral, die enantioselektiven Hydrierung von Citral sowie der Cyclisierung von Citronellal zu den Isopulegolen, vorgestellt. Eine Hydrierung dieser führt zu den gewünschten Mentholen. Diese dreistufige Reaktion könnte im einfachsten Fall an drei hintereinander geschalteten Katalysatoren realisiert werden. Der letzte Schritt, die Hydrierung der Isopulegol-Diastereomere, ist an Metall-Katalysatoren quantitativ möglich [7, 10]. Durch eine Eintopf-Synthese von Menthol ausgehend von Citronellal oder sogar Citral wäre es somit möglich, einen oder gar zwei Reaktionsschritte einzusparen. Daher wird in der vorliegenden Arbeit eine solche Synthese verfolgt. Folglich soll jetzt ein Überblick über die Möglichkeiten der Umwandlung von Citronellal in Menthol in einer Eintopf-Synthese gegeben werden.

2.7.1 Eintopf-Synthese von Menthol ausgehend von Citral

Der Weg von Citral zum Menthol führt über eine Hydrierung zum Citronellal, dessen Cyclisierung sowie einer Hydrierung der entstehenden Isopulegole. Somit ist ein bifunktionaler Katalysator erforderlich. Die Hydrierschritte werden von Metallen und die Cyclisierung von Katalysatoren mit sauren Zentren ermöglicht. *Trasarti et al.* [118-119] gelang es, mit bifunktionalen Ni/Al-MCM-41-Katalysatoren, racemisches Menthol mit einer Selektivität von 90 % aus Citral zu bilden. Da im ersten Schritt der Reaktion die konjugierte C=C-Bindung von Citral selektiv zu Citronellal hydriert werden muss, wurde zunächst dieser Schritt einzeln an unterschiedlichen auf SiO₂ geträgerten Metallen untersucht. Wie bereits in Kapitel 2.2.2 beschrieben konnten an Nickel und Palladium hohe Ausbeuten an Citronellal erzielt werden, während an Kobalt und Iridium vorwiegend die C=O-Bindung hydriert wurde. Im nächsten Schritt wurden unterschiedliche feste Säuren in der Cyclisierung von Citronellal getestet. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben zeigten hier Materialien mit einer Kombination aus stark Lewis- und schwach Brønstedt-sauren Zentren die höchste Aktivität. SiO₂-Al₂O₃, Al-MCM-41 sowie H-BEA wurden mit Nickel beladen und in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citral getestet. Eine Beladung von 8 wt%, eine Temperatur von 70 °C sowie ein Druck von 20 bar führte zu exzellenten Menthol-Selektivitäten von 94 %. Auch *Mäki-Arvela et al.* [26] testeten mit Nickel, Iridium, Ruthenium und Palladium beladenes H-MCM-41 in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citral. Während Palladium, gefolgt von Iridium, Nickel und schlussendlich Ruthenium, die höchste Aktivität aufwies, konnte an Nickel die höchste Selektivität zu Mentholen von 54 % mit einer Diastereoselektivität von 70 % erzielt werden. Ebenfalls eine gute Selektivität von 44 % wurde an Pd/MCM-41 erzielt, während an Ruthenium und Iridium lediglich Selektivitäten von 4 % bzw. < 1 % erreicht werden konnten. Nebenprodukte waren hauptsächlich Hydrierprodukte von Citral sowie defunktionalisierte Produkte wie hauptsächlich p-Menthatriene (und deren Hydrierprodukte), darunter auch die aromatische Verbindung p-Cymol. An mit Nickel beladenen Zeolithen H-Y konnte unter gleichen Bedingungen lediglich eine Selektivität von 4 % zu Mentholen erreicht werden. Somit entsteht bei der Umwandlung von Citral in Menthol ein breites Spektrum an Nebenprodukten, wie Hydrierprodukte von Citral und Citronellal sowie Cyclisierungs- bzw. Defunktionalisierungsprodukte aus Citral. Aufgrund der Bifunktionalität des Katalysators sind diese Produkte jedoch nur schwer zu vermeiden. Ferner stellten *Zacceria et al.* [143] einen trifunktionalen Prozess zur Herstellung von Menthol aus Geraniol an Kupfer-Katalysatoren vor. Geraniol konnte an Cu/Al₂O₃-Katalysatoren zunächst zu Citronellal isomerisiert, dann zu Isopulegol cyclisiert und schließlich mit einer Selektivität von 41 % zu Menthol hydriert werden.

2.7.2 Eintopf-Synthese von Menthol ausgehend von Citronellal

Aufgrund der in der Literatur beschriebenen Herausforderungen der Eintopfsynthese von Menthol aus Citronellal, wird in der vorliegenden Arbeit die Synthese von Menthol aus Citronellal verfolgt, wodurch

der erste Hydrierschritt und somit auch die unerwünschte Cyclisierung und Defunktionalisierung von Citral entfällt. Der Katalysator muss somit in der Lage sein, Citronellal zunächst selektiv zu Isopulegolen zu cyclisieren, um diese im zweiten Schritt zu Mentholen zu hydrieren. Dabei dürfen die ungesättigten C=C bzw. C=O-Bindungen des Citronellals im ersten Schritt nicht zu Dihydrocitronellal bzw. Citronellol hydriert werden. Eine Übersicht des Reaktionsnetzwerkes ist in Abbildung 17 dargestellt.

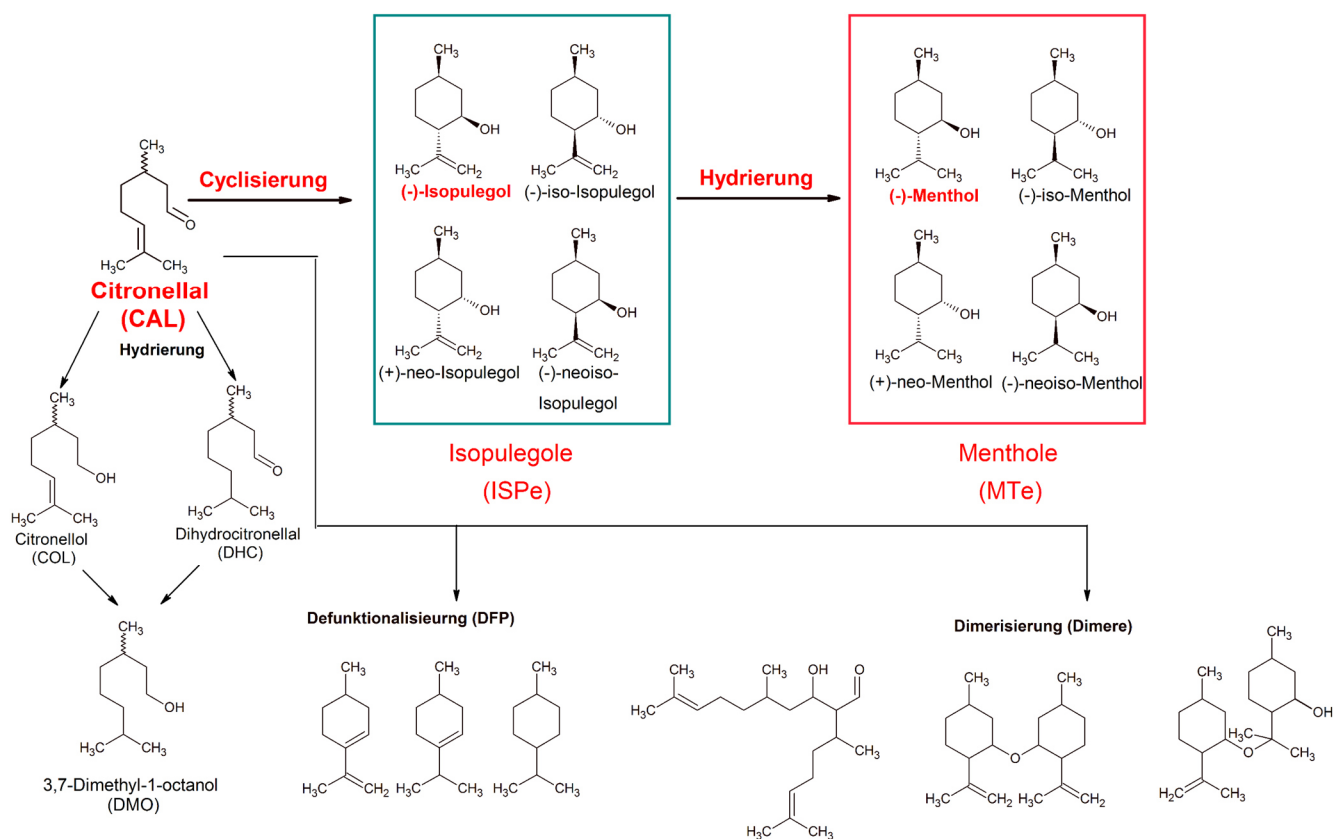


Abbildung 17: Reaktionsnetzwerk der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.

Wie schon in Kapitel 2.2.2 sowie 2.5 beschrieben ist unter den gegebenen sauren Bedingungen eine Defunktionalisierung der Isopulegole zu p-Menthadienen sowie eine Dimerisierung von Citronellal und Isopulegol möglich. Unter den zusätzlich hydrierenden Bedingungen können Menthole ebenfalls defunktionalisiert werden. Es entstehen p-Menthene, diese sowie die aus Isopulegolen entstandenen p-Menthadiene können zu p-Menthanen hydriert werden. Darüber hinaus können alle entstandenen Dimere ebenfalls weiter hydriert werden, sodass ein breites Spektrum an dimerisierten Produkten möglich ist. Zusätzlich zu den in Abbildung 17 gezeigten Isomeren der Defunktionalisierungsprodukte, können beispielsweise ausgehend von Menthol drei unterschiedliche p-Menthene entstehen. Während einer heterogen katalysierten Dehydratisierung kommt es in der Regel zu einer zeitgleichen Wechselwirkung zwischen der OH-Gruppe sowie dem Wasserstoffatom und dem Katalysator, sodass eine *syn-Eliminierung* vorliegt. Untersuchungen an Al_2O_3 zeigten jedoch eine bevorzugte *anti-Eliminierung* an Alkoholen. Aufgrund dieser bevorzugten *anti-Eliminierung* kommt es zu einer begünstigten

Defunktionalisierung von neo-Menthol, bei dem die OH- Gruppe und das Wasserstoffatom eine trans-Konfiguration aufweisen. Um das Diastereomer Menthol zu defunktionalisieren, muss eine thermodynamisch ungünstige Änderung der Konformation der Sesselkonfiguration stattfinden [144-145]. Die gebildeten p-Menthene bei der Defunktionalisierung von Menthol sind in Abbildung 18 dargestellt.

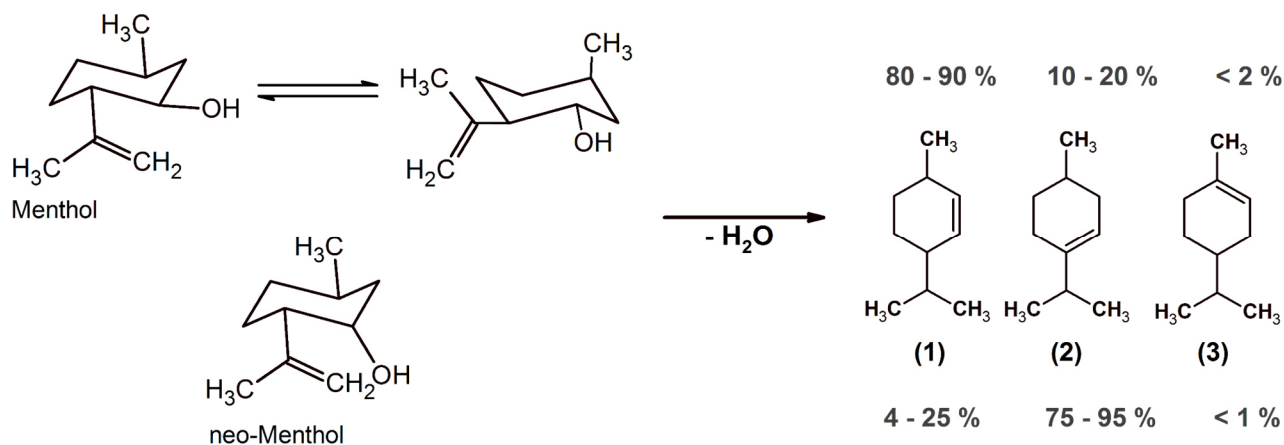


Abbildung 18: Defunktionalisierung von Menthol zu p-Menthenen [144-145].

Somit entstehen je nachdem, welches Diastereomer defunktionalisiert wird, unterschiedliche p-Menthen-Isomere. Von Menthol ausgehend entsteht vor allem p-Menth-2-en (1), während von neo-Menthol ausgehend hauptsächlich p-Menth-3-en (2) entsteht [144]. Aufgrund der Anforderungen an den Katalysator, Citronellal zum einen zu cyclisieren sowie das entstandene Isopulegol hydrieren zu können, ist ein bifunktionales Katalysatorsystem notwendig. Die Cyclisierfunktion wird, wie in Kapitel 2.5 dargelegt, von sauren Zentren gewährleistet, die Hydrierung verläuft, wie in Kapitel 2.2.2 beschreiben an gängigen Hydriermetallen. Im Jahr 1999 wurde von *Milone et al.* [41] gezeigt, dass die Cyclisierung am Träger und nicht am Metall, oder teilweise oxidiertem Metall, stattfindet. In der Literatur wurden unterschiedliche Konzepte entwickelt, einen heterogenen Katalysator mit Säure- sowie Hydrierfunktion herzustellen. Eingeteilt werden können diese Konzepte in physikalische Mischungen, inerte Träger, auf denen eine Säure- sowie Metallfunktion aufgebracht wurde, sowie bifunktionale Katalysatoren.

Physikalische Mischungen

An physikalischen Mischungen aus $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ konnte von *Iftitah et al.* [146-147] eine Menthol-Ausbeute von 75 % bzw. 86 % sowie eine Diastereoselektivität von 69 % erzielt werden. Eingesetzt wurde natürliches Zitronengrasöl, welches aus 83,12 % Citronellal sowie 15,17 % Isopulegolen bestand [147]. Durchgeführt wurde die Reaktion allerdings in zwei Schritten. Zunächst

fand eine Cyclisierung von Citronellal an $\text{ZnBr}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ statt, erst danach wurden die entstandenen Isopulegole an $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hydriert.

Bifunktionale Katalysatoren

Milone et al. [100] konnten an bifunktionalen $\text{Ru}/\text{ZnBr}_2/\text{SiO}_2$ -Katalysatoren eine Menthol-Selektivität von 85 % erzielen, eine Selektivität von 85 % in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal wurde von *Balu et al.* [148] an $\text{Pt}/\text{Ga-MCM-41}$ erreicht. Des Weiteren wurde von *Cirujano et al.* [149] an einem mit 0,3 wt% Palladium beladenen MOF (metal organic framework, MIL-101) nach 16 h eine Menthol-Selektivität von 34 % erreicht, 3,7-Dimethyl-1-octanol war das Hauptprodukt. Wurde Wasserstoff erst nach vollständiger Cyclisierung zugegeben, konnten Selektivitäten von 86 % erzielt werden. Von *da Silva Rocha et al.* [93] wurde die Bildung von Menthol an Palladium sowie Heteropolysäure $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ auf SiO_2 geträgert untersucht. Es wurden Selektivitäten von bis zu 92 % erreicht, wobei hauptsächlich Dimere als Nebenprodukte auftraten. Ferner wurde von *Negoi et al.* [89] über den Einsatz von Au/MgF_2 als Katalysator zur Menthol-Synthese berichtet. Es zeigte sich, dass $\text{Au}(0)$ hydrierinaktiv war, sich an $\text{Au}(\text{I})$ und $\text{Au}(\text{III})$ hingegen Menthole bildeten. An diesem Katalysator konnte Menthol mit einer Ausbeute von 93 % gebildet werden. *Cortes et al.* [109] untersuchten verschiedene bifunktionale Katalysatorsysteme bestehend aus sulfatiertem Zirkonoxid und Nickel. Die untersuchten Katalysatoren zeigten eine sehr hohe Aktivität sowie eine quantitative Umsetzung zu den Mentholen mit einer Diastereoselektivität von etwa 60 %. An Cu/SiO_2 -Katalysatoren konnte von *Ravasio et al.* [150] Menthol mit einer Selektivität von 90 % gebildet werden. Menthol-Ausbeuten von über 90 % konnten mit unterschiedlichen Metall/Zeolith-Systemen erzielt werden. *Nie et al.* [151-152] untersuchten die Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal zu einem an physikalischen Mischungen von Zr-BEA und Ni/MCM-41 sowie an $\text{Ni}/\text{Zr-BEA}$. Mit beiden Systemen konnten sehr hohe Selektivitäten von $> 90\%$ sowie sehr hohen Diastereoselektivitäten von ebenfalls $> 90\%$ erreicht werden. Ebenfalls wurden die Metalle Kupfer, Rhodium und Palladium getestet. Während an Kupfer und Palladium die Hydrierung von Citronellal überwog bzw. entstandenes Isopulegol nur in geringem Maße zu Menthol hydriert wurde, zeigte $\text{Rh}/\text{Zr-BEA}$ ebenfalls hohe Selektivitäten von $> 90\%$ und Diastereoselektivitäten von 85 % [151]. Da die Hydrierung von Citronellal für die erste Stunde der Reaktion durch eine Helium-Atmosphäre unterbunden wurde, sind die Selektivitäten nur eingeschränkt mit den übrigen vergleichbar. *Mertens et al.* [153] konnten Menthol mit einem $2\%\text{Pt}/\text{H-BEA}$ -Katalysator binnen 12 h (80°C , 20 bar, Dioxan) und einer Selektivität von 93 % bilden. *Neatu et al.* [97] erzielten an $3\%\text{Ir}/\text{H-BEA}$ ebenso eine Selektivität von 93 % (80°C , 15 bar, Cyclohexan). Metalle wie Ruthenium, Platin, Rhodium und Palladium wurden ebenfalls von *Neatu et al.* [97] eingesetzt ($3\%\text{Metall}/\text{H-BEA}$, 80°C , 15 bar, Cyclohexan). Nach 10 h wurden allerdings nur an Rhodium und Platin Menthole als Hauptprodukt gebildet (60 % bzw. 56 %), an Palladium sowie Ruthenium konnten mit Selektivitäten von 30 % bzw.

20 % nur kleine Mengen Menthol gebildet werden. In allen Fällen wurden Hydrierprodukte von Citronellal als Haupt-/Nebenprodukte gebildet. Von *Negoi et al.* [89] wurde darüber hinaus über den Einsatz von Au/H-BEA berichtet. Die aus Citronellal gebildeten Isopulegole konnten allerdings nur zu 30 % zu Mentholen hydriert werden. Reaktionsparameter wie Beladung, Druck, Temperatur und Lösemittel beeinflussen das Produktspektrum an Metall/H-BEA-Katalysatoren deutlich. Erwartungsgemäß führt eine Erhöhung der Metallbeladung sowie des Wasserstoffdruckes zu einer verstärkten Hydrierung von Citronellal sowohl an Pt/H-BEA [153] als auch an Ir/H-BEA [97]. An Pt/H-BEA bewirkt eine Erhöhung der Temperatur von 25 °C auf 100 °C eine Erhöhung der Menthol-Ausbeute von 80,8 % auf 92,9 % [153]. An Ir/H-BEA bewirkt eine Temperaturerhöhung von 25 °C auf 80 °C ebenfalls eine Steigerung der Selektivität von 30,1 % auf 75,2 %, während die Selektivität zu Hydrierprodukten des Citronellals (Citronellol sowie 3,7-Dimethyl-1-octanol) von knapp 60 % auf 25 % zurückging. Aus diesen Beobachtungen wurde vermutet, dass die Aktivierungsenergie der Cyclisierung höher ist als die der Hydrierung von Citronellal [97]. Die Wahl des Lösemittels hatte sowohl im Falle des Ir/H-BEA als auch im Falle des Pt/H-BEA-Katalysators einen deutlichen Einfluss auf das Produktspektrum. Während die maximale Ausbeute an Pt/H-BEA in Dioxan erreicht wurde [153], wurde diese an Ir/H-BEA in Cyclohexan erreicht [97]. Die Literatur konnte aufzeigen, dass die typischen Einflussparameter wie Druck, Temperatur und Lösungsmittel entscheidend für das Produktspektrum der Citronellal Umsetzung sind. *Tursiloadi et al.* [110] gelang es, natürliches Zitronengrasöl an Ni/Zeolith-Katalysatoren zu Mentholen und Isopulegolen umzusetzen. Über die Umwandlung von Citronellal in Menthol in einem Trickle-Bed-Reaktor wurde 2015 von *Chatterjee et al.* [154] berichtet. In einer ersten Stufe wurde Citronellal an H-ZSM-5 cyclisiert, das entstandene Isopulegol wurde dann an Pd/TiO₂ mit einer Ausbeute von 46 % zu Mentholen hydriert. Die beschriebenen Katalysatorsysteme werden im Anhang in Kapitel 9.2 in Tabelle 19 zusammengefasst. Gemein ist allen Katalysatoren eine Säurefunktion zur Cyclisierung von Citronellal sowie ein Metall zur Hydrierung der Isopulegole. Die Verteilung der Produkte, sprich wie hoch die Selektivität zu den Mentholen sein wird, wird im ersten Schritt entschieden. Die Cyclisierung von Citronellal konkurriert mit dessen Hydrierung. Somit muss die Hydrierung im ersten Schritt unterdrückt, bzw. die Cyclisierung von Citronellal gefördert werden.

3 Aufgabenstellung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit soll ein Prozess zur enantiomerenreinen sowie diastereoselektiven Herstellung von (-)-Menthol entwickelt werden, welcher auf heterogenen Katalysatoren basiert. Ausgangsmaterial ist der großtechnisch zugänglichen α,β -ungesättigten Aldehyd Citral, wessen konjugierte C=C-Bindung in einem ersten Schritt selektiv hydriert werden soll. Das entstehende Citronellal wird zu Isopulegol cyclisiert und anschließend zu Menthol hydriert. Hierbei soll neben der Verminderung von unerwünschten Nebenprodukten (Konkurrenzhydrierung, Defunktionalisierung und Dimerisierung) Augenmerk auf die stereochemischen Herausforderungen gelegt werden. Die drei zugrundeliegenden Teilschritte samt schematischer Darstellung der Nebenprodukte sind in Abbildung 19 zusammengefasst.

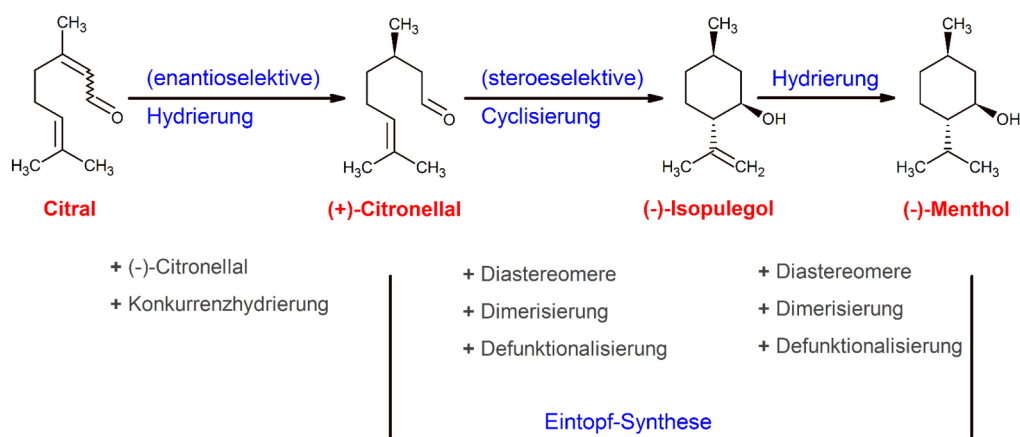


Abbildung 19: Teilschritte der Umsetzung von Citral zu Menthol samt schematischer Darstellung der Nebenprodukte der jeweiligen Reaktion.

Um das gewünschte Enantiomer (-)-Menthol im letzten Schritt zu erhalten, muss die richtige Konfiguration des prochiralen Kohlenstoffatoms im ersten Schritt, der Hydrierung von Citral, generiert werden. Eine solche enantioselective Hydrierung kann bisher nur an chiralen homogenen Katalysatoren, wie den im Prozess der *BASF SE* eingesetzten Rhodium-Chiraphos-Liganden sowie den in Veröffentlichungen der *Takasago International Corporation* vorgestellten 2-Diarylmethylpyrrolidinen [84-85], bewerkstelligt werden. Der erste Teil der vorliegenden Arbeit besteht demzufolge darin, einen geeigneten chiralen Modifier und einen heterogenen Katalysator zur enantioselectiven Hydrierung der konjugierten C=C-Bindung von Citral zu finden sowie den Modifier idealerweise auf einem heterogenen Katalysator zu immobilisieren. Zielprodukt der ersten Teilreaktion ist (+)-Citronellal, die Bildung des Enantiomers (-)-Citronellal, die vollständige Hydrierung von Citral und die Folgehydrierung von Citronellal sollen unterbunden werden.

Im zweiten Schritt, der Cyclisierung von Citronellal, wird die relative Konfiguration der drei asymmetrischen Kohlenstoffatome generiert. Hierbei soll die Bildung der drei unerwünschten Diastereomere eingedämmt werden. Diese intramolekulare Carbonyl-En-Reaktion wird durch Säuren

katalysiert, sodass im Rahmen dieser Arbeit geeignete feste Säuren gefunden werden sollen. In Kombination mit einem Metall im nächsten Schritt soll dieser bifunktionale Katalysator neben der Cyclisierung von Citronellal im nächsten Schritt die isolierte C=C-Bindung des Isopulegols hydrieren und Menthol somit in einer Eintopf-Synthese aus Citronellal zugänglich machen. Durch eine Eintopf-Synthese ergibt sich die Möglichkeit der Einsparung eines Reaktionsschrittes gegenüber einer simplen hintereinander Schaltung der drei Katalysatoren. Durch die Wahl einer geeigneten Zusammensetzung und Präparationsroutine des Katalysators sowie geeigneter Reaktionsbedingungen wie Druck, Temperatur und Lösemittel soll die Bildung unerwünschter Nebenprodukte wie die Hydrierung von Citronellal, Dimerisierung sowie Defunktionalisierung unterbunden und somit die Ausbeute an Menthol erhöht werden. Ergänzt soll die Kinetik dieser Reaktion untersucht und modelliert werden, sodass der Grundstein für die Übertragung in einen kontinuierlichen Prozess gelegt wird.

Ziel dieser Arbeit ist es somit einen neuartigen, auf heterogenen Katalysatoren basierenden Gesamtprozess zur Herstellung von Menthol vorzustellen. Citral soll zunächst an heterogenen Katalysatoren enantioselektiv hydriert und das entstandene Citronellal an bifunktionalen Katalysatoren zu Menthol umgesetzt werden.

4 Experimentelles

4.1 Präparation der Katalysatoren

In der vorliegenden Arbeit wurde zum einen sulfatiertes Zirkonoxid über ein *Sol-Gel-Verfahren* nach *Melada et al.* [155], zum anderen verschiedene Metall/H-BEA-Katalysatoren hergestellt sowie ein kommerzieller Pd/SiO₂-Katalysator mit ionischer Flüssigkeit und chiralem Modifier über *Incipient-wetness-Imprägnierung* modifiziert. Die einzelnen Präparationsvorschriften sind nachfolgend im Detail dargestellt. Alle verwendeten Chemikalien sind im Anhang in Kapitel 9.3 zusammengefasst.

4.1.1 Sulfatiertes Zirkonoxid über Sol-Gel

Sulfatiertes Zirkonoxid wurde über ein Sol-Gel-Verfahren in Anlehnung an *Melada et al.* [155] mit Zirkonium-iso-Propoxid als Präkursor hergestellt. In eine Lösung aus Zr(O-Pr)₄ (70 wt% in 1-Propanol) und 2-Propanol wurde konzentrierte Schwefelsäure (96 %) tropfenweise zugegeben und 10 min gerührt. Danach wurde über einen Zeitraum von 2 h eine Lösung aus Wasser und 2-Propanol zugetropft und das entstandene Gel für eine weitere Stunde gerührt. Die molaren Verhältnisse betrugen: H₂SO₄: Zr = 0,2; H₂O: Zr = 13,4 und 2-Propanol: Zr = 13,2. Das Gel wurde 2 Tage bei Raumtemperatur und 12 h bei 100 °C getrocknet bevor es im Luftstrom (50 mL min⁻¹ g_{Kat}⁻¹) 2 h bei 550 °C (Heizrampe β = 4,4 K min⁻¹) kalziniert wurde.

4.1.2 Modifikation von Pd/SiO₂ mit ionischer Flüssigkeit und chiralem Modifier

Zur Hydrierung von Citral wurde ein kommerzieller Pd/SiO₂-Katalysator der *CRI Catalyst Leuna GmbH* eingesetzt. Die Katalysatorkugeln wurden zunächst gemörsert, auf eine Korngröße von 63 μm – 200 μm gesiebt und 2 h bei 350 °C (β = 5,5 K min⁻¹) im Wasserstoffstrom (50 mL min⁻¹ g_{Kat}⁻¹) reduziert. Die Modifikation des Pd/SiO₂-Katalysators wurde über eine *Incipient-wetness-Imprägnierung* erzielt. Dazu wurde die ionische Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluorborat [BMIM][BF₄], der chirale Modifier 2-Diphenylmethylpyrrolidin sowie Trifluoressigsäure in Aceton gelöst und tropfenweise unter intensiver Durchmischung auf Pd/SiO₂ aufgebracht. Vor dem Einsatz in der Citralhydrierung wurde der modifizierte Katalysator 1 h bei 100 °C getrocknet. Ein wichtiges Charakteristikum für *SCILL*-Katalysatoren ist der Porenfüllgrad α, welcher den mit ionischer Flüssigkeit gefüllten Anteil des Porenvolumens beschreibt.

$$\alpha (\%) = \left(\frac{V_{IL}}{V_{Pore}} \right) \cdot 100 \quad 4-1$$

Das Volumen der ionischen Flüssigkeit V_{IL} ist aus der eingesetzten Masse sowie der Dichte der ionischen Flüssigkeit zugänglich, während das Porenvolumen V_{Pore} aus Physisorptionsmessungen, welche in Kapitel 4.2.1 beschrieben werden, zu entnehmen ist.

4.1.3 Metall/H-BEA-Katalysatoren über Incipient Wetness

Die verschiedenen Metall/H-BEA-Katalysatoren wurden über *Incipient-wetness-Imprägnierung* hergestellt. Als Präkursor wurden die in Tabelle 1 aufgelisteten Verbindungen verwendet.

Tabelle 1: Zur Präparation der Metall/H-BEA-Katalysatoren verwendete Präkursoren.

Metall	Verbindung	Summenformel (Abkürzung)
Gold	Hexachlorogold(III)-säure	HAuCl ₄
Silber	Silber(I)-nitrat	AgNO ₃
Palladium	Palladium(II)-nitrat	Pd(NO ₃) ₂ xH ₂ O
Platin	Platin(II)-acetylacetonat	Pt(C ₅ H ₇ O ₂) ₂ (Pt(acac) ₂)
Ruthenium	Ruthenium(III)-nitrosylnitrat	RuNO(NO ₃) ₃
Ruthenium	Ruthenium(III)-acetylacetonat	Ru(C ₅ H ₇ O ₂) ₃ (Ru(acac) ₃)
Ruthenium	Ruthenium(III)-chlorid	RuCl ₃ xH ₂ O
Ruthenium	Triruthenium(0)dodecacarbonyl	Ru ₃ (CO) ₁₂

Als Träger wurden H-BEA-Zeolithe der Firma *Clariant* mit unterschiedlichem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis (25, 35 und 150) verwendet. Die entsprechende Menge Präkursor wurde in der dem Porenvolumen des Zeolithen entsprechenden Menge Lösemittel (Pt(acac)₂, Ru(acac)₃ und Ru₃(CO)₁₂ in Toluol, alle anderen in Wasser) gelöst und tropfenweise unter intensiver Durchmischung auf den Zeolithen aufgebracht. Die charakteristischen Daten der verwendeten Zeolithe wie spezifische Oberfläche, Partikelgröße sowie Porenvolumen sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Spezifische Eigenschaften der verwendeten Zeolithe.

Zeolith	SiO ₂ :Al ₂ O ₃ *	Oberfläche *	d _{50%} *	d _{90%} *	V _{Pore} **
	/ mol mol ⁻¹	/ m ² g ⁻¹	/ μm	/ μm	/ mL(H ₂ O) g ⁻¹
H-BEA-25	26,4	493	3,7	9,9	1,16
H-BEA-35	37,0	660	9,5	19,4	0,98
H-BEA-150	180,7	595	6,7	20,2	0,94

* Herstellerangabe (*Clariant*)

** Experimentell bestimmt

Alle Katalysatoren wurden 15 h lang bei 100 °C getrocknet, die Gold-, Silber- und Palladium-Katalysatoren wurden im Luftstrom kalziniert (50 mL min⁻¹ g_{Kat}⁻¹) und alle Katalysatoren wurden im Wasserstoffstrom (50 mL min⁻¹ g_{Kat}⁻¹) reduziert. Die Heizrampen β und Haltephasen sind Tabelle 3 zusammengefasst. Die Benennung der Katalysatoren erfolgt nach folgendem Schema:

Beladung in wt%/H-BEA-(SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis)

Ein 1%Ru/H-BEA-25-Katalysator hat beispielsweise eine Beladung von 1wt % und der Zeolith ein SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis von 25.

Tabelle 3: Verwendete Temperaturprogramme zur Kalzinierung und Reduktion der Metall/H-BEA-Katalysatoren.

Metall	Kalzinierung in Luft	Reduktion in H ₂
Gold	$\beta = 5,5 \text{ K min}^{-1}$; 2 h 350 °C	$\beta = 4,6 \text{ K min}^{-1}$; 2 h 300 °C
Silber	$\beta = 3 \text{ K min}^{-1}$; 2 h 200 °C	$\beta = 3,8 \text{ K min}^{-1}$; 2 h 250 °C
Palladium	$\beta = 1,3 \text{ K min}^{-1}$; 4 h 500 °C	$\beta = 3,5 \text{ K min}^{-1}$; 2 h 450 °C
Platin	-	$\beta = 5,5 \text{ K min}^{-1}$; 3 h 350 °C
Ruthenium	-	$\beta = 5,5 \text{ K min}^{-1}$; 3 h 350 °C

4.2 Charakterisierung der Katalysatoren

Da es sich bei den verwendeten Katalysatoren um bifunktionale Systeme bestehend aus Säure- und Metallkomponente handelte, waren unterschiedlichste Charakterisierungsmethoden nötig. Somit wurden die Katalysatoren hinsichtlich spezifischer Oberfläche und Poreneigenschaften (N₂- und Ar-Physisorption), Kristallstruktur (Röntgenbeugung), Korngrößenverteilung (Laserbeugung), Beladung des Aktivmetalls (Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma), Dispersitäten und Partikelgrößen (CO-Chemisorption und Transmissionselektronenmikroskopie), Reduzierbarkeit (Temperaturprogrammierte Reduktion) und Oxidationszustand des Aktivmetalls (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) sowie Anzahl und Art der sauren Zentren (Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak und diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie) charakterisiert. Die einzelnen Methoden sowie Messroutinen werden im Folgenden detailliert beschrieben.

4.2.1 N₂-Physisorption bzw. Ar-Physisorption

Die spezifische Oberfläche sowie das Porenvolumen des Pd/SiO₂ sowie der mit ionischer Flüssigkeit und/oder 2-Diphenylmethylpyrrolidin beladenen Katalysatoren wurden über N₂-Physisorption an einem *QUADRASORB evo* der Firma *Quantachrom* bestimmt. Da sich der Modifier bei höheren Temperaturen zersetzt, wurde die Probe (50 - 100 mg) 5 h bei 37 °C evakuiert. Die Messungen wurden mit Stickstoff bei -196 °C in einem p/p_0 Bereich von 10⁻⁶ bis 0,99 durchgeführt. Die Auswertung der Gesamtoberfläche und des Gesamtporenvolumens erfolgten nach den klassischen Methoden: *BET-Methode* [156] (ISO 9277), bzw. *BJH-Methode* [157] (DIN 66134).

Bei Firma *Quantachrom* wurden über Ar-Physisorption die spezifische Oberfläche sowie die (Mikro-)Poreneigenschaften der Ru/H-BEA-Katalysatoren an einem *AUTOSORB-iQ* der Firma *Quantachrom* bestimmt. Die Probe (50 - 100 mg) wurde dazu zunächst evakuiert und ausgeheizt (2 h 80 °C; 2 h 100 °C; 20 h 300 °C). Die Messungen wurden mit Argon bei -186 °C in einem Bereich von p/p_0 10⁻⁶ bis 0,99 durchgeführt. Die Auswertung der Gesamtoberfläche und des Gesamtporenvolumens erfolgte nach den klassischen Methoden: *BET-Methode* [156] (ISO 9277), bzw. *Gurvich-Methode* (DIN

66134). Die Mikroporenauswertung erfolgte nach der sogenannten *Non-Local Density Functional Theory* (NLDFT-Methode; ISO 15901-3).

4.2.2 Röntgenbeugung (XRD)

Röntgenpulverdiffraktometrie wurden mit einem Pulverdiffraktometer der Firma *Dectris* (Mythen 1K) in der Arbeitsgruppe von *Prof. Dr. Albert* an der *Technischen Universität Darmstadt* angefertigt. Die Messungen erfolgten mit CuK α 1-Strahlung ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

4.2.3 Laserbeugung zur Bestimmung der Korngrößen

Die Messung der Partikelgrößen über Laserbeugung wurde an einem *Mastersizer 3000* der Firma *Malvern Instruments Ltd.* am *Fraunhofer-Institut für Silicatforschung ISC, Hanau* durchgeführt.

4.2.4 Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

Die Zusammensetzung der Katalysatoren mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) wurde am *Leibniz-Institut für Katalyse e. V.* an einem *Varian 715-ES* ICP-Emissionsspektrometer durchgeführt. Von der Probe wurden ca. 20 mg mit 8 mL Königswasser und 2 mL Flusssäure versetzt. Der Aufschluss erfolgte in einem mikrowellenunterstützten Probenvorbereitungssystem *MULTIWAVE Pro* der Firma *Anton Paar* bei 210 °C und maximal 50 bar Druck. Die aufgeschlossene Lösung wurde auf 100 mL aufgefüllt und mittels *ICP-OES* vermessen. Die Messdatenauswertung erfolgte über die *Varian 715-ES* Software *ICP Expert*.

4.2.5 CO-Chemisorption

Zur Bestimmung der Dispersitäten und Metallpartikelgrößen wurden CO-Chemisorptionsmessungen an einem *TPDRO 1100* Gerät der Firma *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt. Dazu wurden jeweils etwa 100 mg der Probe zunächst 1 h bei einer Temperatur von 200 °C ($\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) im Wasserstoffstrom (30 mL min $^{-1}$) reduziert. Bei einer Temperatur von 0 °C wurden zwölf CO-Pulse mit einem Volumen von 0,473 mL in einem Abstand von 10 min eingebracht. Unter Annahme sphärischer Partikel sowie der 1:1 Adsorption der CO-Molekül (stöchiometrischer Faktor $f_{ST} = 1$) an Metall-Atomen wurde die Dispersität D der Metallpartikel sowie die Partikelgrößen d_{Metall} über folgende Gleichungen bestimmt:

$$D = \frac{m_{Probe} \cdot n_{CO,ads} \cdot f_{St}}{\frac{m_{Probe} \cdot w_{Metall}}{M_{Metall}}} \quad 4-2$$

$$d_{Metall} = 6 \cdot \frac{v_m}{a_m} \cdot D^{-1} \quad 4-3$$

Dabei ist v_m das Volumen, das ein Metallatom im Bulkmaterial einnimmt und a_m die Fläche, die ein Oberflächenatom einnimmt. Die stoffspezifischen Daten sind in Tabelle 4 dargestellt.

Tabelle 4: Stoffspezifische Daten von Pd, Pt und Ru zur Bestimmung der Partikelgrößen mittels CO-Chemisorption [158].

Metall	f_{ST} / mol mol ⁻¹	v_m / Å ³	a_m / Å ²
Palladium	1	14,70	7,93
Platin	1	15,10	8,07
Ruthenium	1	13,65	6,35

4.2.6 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen wurden an einem *JEOL 2100F* (Beschleunigungsspannung 200 kV) des Fachbereichs für Material- und Geowissenschaften der *Technischen Universität Darmstadt* aufgenommen. Die Probe wurde zunächst gemörsert, in Ethanol für 10 min im Ultraschallbad dispergiert und 1 min sedimentieren lassen. Die Probe wurde aus der oberen Hälfte der Dispersion entnommen und auf ein kohlenstoffbeschichtetes Kupferdrahtnetz (*Plano GmbH*, Wetzlar) getropft.

4.2.7 Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR)

Temperaturprogrammierte Reduktionsmessungen (TPR) wurden ebenfalls an einem *TPDRO 1100* Gerät von *Thermo Fisher Scientific* durchgeführt. Vor der eigentlichen Messung waren eine temperaturprogrammierte Oxidation (TPO) und ein Spülgang vorgeschaltet. Dazu wurden etwa 100 mg der Probe zunächst 1 h bei 350 °C ($\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) in 4,96 vol % O₂ in Helium (50 mL min⁻¹) oxidiert und 1 h bei 110 °C ($\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$) in Argon (30 mL min⁻¹) gespült. Die Probe wurde anschließend in 5,2 vol % H₂ in Argon (20 mL min⁻¹) auf 900 °C aufgeheizt ($\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$).

4.2.8 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Hess an der *Technischen Universität Darmstadt* durchgeführt. Verwendet wurde ein *SSX 100 ESCA Spektrometer* der Firma *Surface Science Laboratories Inc.* mit einer AlK α -Röntgenquelle.

4.2.9 Temperaturprogrammierte Desorption von Ammoniak (NH₃-TPD)

Zur Bestimmung der Gesamtacidität wurde eine temperaturprogrammierte Desorption von adsorbiertem Ammoniak durchgeführt. Zunächst wurden die Proben (etwa 250 mg) bei 400 °C kalziniert. Ein Ammoniakstrom mit 2 vol % NH₃ in Stickstoff wurde 1 h bei 35 °C (20 mL min⁻¹) über die Probe geleitet,

danach wurde schwach absorbiertes Ammoniak über einen Stickstoffstrom desorbiert (100 mL min⁻¹). Danach wurde die Probe auf 650 °C aufgeheizt ($\beta = 5 \text{ K min}^{-1}$) und die Menge an desorbiertem Ammoniak wurde über ein Infrarotspektrometer der Firma *Thermo Fisher Scientific* detektiert (*Antaris IGS Gas Analyzer*).

4.2.10 Diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (DRIFTS)

In Anlehnung an *Drochner et al.* [159] wurden Spektren in diffuser Reflexion (DRIFTS) an einem *Equinox 55* Spektrometer der Firma *Brüker* mit einem *Harrick DRP XXX* Zubehörsatz aufgenommen. Eine leitfähige Siliciumcarbid-Keramik diente als IR-Quelle. Vor der jeweiligen Messung wurden die Proben bei 400 °C (bzw. die bei niedrigeren Temperaturen behandelten Katalysatoren bei 200 °C) kalziniert. Die Probe sowie das Referenzmaterial Kaliumbromid wurden fein gemörstert, mit einer ebenen und homogenen Oberfläche in den Probenhalter gefüllt und unter Stickstoffstrom auf 80 °C aufgeheizt. Zunächst wurden DRIFT-Spektren der Katalysatoren aufgenommen bevor zur Untersuchung der Natur der sauren Zentren in Stickstoff gesättigtes Pyridin über die Probe geleitet wurde. Abwechselnd wurden jeweils 64 Scans der Probe sowie der Referenz KBr mit einer Auflösung von 4 cm⁻¹ im Bereich von 550 cm⁻¹ bis 5000 cm⁻¹ aufgenommen. Die Daten wurden über die Software *OPUS*[®] erfasst.

4.3 Versuchsaufbau und Durchführung

Für die verschiedenen Reaktionen wurden unterschiedliche Versuchsaufbauten benutzt. Die Cyclisierung von Citronellal erfolgte in einem Rundkolben mit Rückflusskühler, während die Hydrierreaktionen allesamt in Batch-Autoklaven durchgeführt wurden. Tabelle 5 stellt die unterschiedlichen Standardbedingungen der Versuche zusammen.

Tabelle 5: Standardreaktionsbedingungen der katalytischen Experimente.

	Hydrierung von Citral (Batch)	Cyclisierung von Citronellal (Kolben)	Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal (Batch)
m bzw. V (Edukt) / g bzw. mL	10 mL	1 mL	4,5 g
m Katalysator / g	0,5	0,05	0,5
V (Lösemittel) / mL	150 (n-Hexan)	10 (n-Hexan)	150 (n-Hexan)
Interner Standard / mL	1 mL n-Dodecan	0,1 mL n-Tetradecan	1 mL n-Tetradecan
Temperatur / °C	80	80	100
Druck / bar	20	0	25
Rührgeschwindigkeit / rpm	1000	Stufe 10	1000

4.3.1 Cyclisierung von Citronellal

Die Versuche zur Cyclisierung von Citronellal wurden in einem 25 mL Rundkolben mit aufgesetztem Rückflusskühler in einem Ölbad durchgeführt (Abbildung 20).

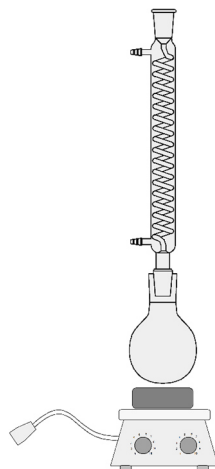


Abbildung 20: Versuchsaufbau zur Cyclisierung von Citronellal.

Nachdem der Kolben mit 50 mg Katalysator, 10 mL n-Hexan sowie 0,1 mL n-Tetradecan befüllt wurde sowie die gewünschte Reaktionstemperatur von 80 °C erreicht war, wurden 0,5 mL racemisches Citronellal zugegeben. Nach 1 h wurde der Kolben zum Beenden der Reaktion abgeschreckt und der Katalysator über einen Spritzenfilter (*Macherey Nagel GmbH & Co. KG, Chromafil Xtra H-PTFE, 0,2 µm*) abfiltriert. Die Proben wurden vor der GC-Analyse im Verhältnis 1: 20 verdünnt.

4.3.2 Versuche im Batch-Autoklaven

Aufbau Hydrierexperimente zur enantioselektiven Hydrierung von Citral und zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal wurden in unterschiedlichen Autoklaven der Firma *Parr Instruments GmbH* mit je einem Volumen von 300 mL durchgeführt.

Argon und Wasserstoff konnten über die Ventile *V1* und *V2* in den Reaktor geleitet werden. Die Regulierung des Druckes wurde über *Bürette 1* in Kombination mit einem Druckminderer *PIC 102* realisiert. Über ein Steigrohr konnten in regelmäßigen Abständen Proben aus der Reaktionslösung über Ventil *V10* entnommen werden, sodass eine Bestimmung des Umsatzes sowie der Selektivitäten in Abhängigkeit der Reaktionszeit möglich war. Durch eine im Inneren des Reaktors vorhandene Filterkerze wurde der Katalysator von der Probe abgetrennt. Um bei der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal einen eindeutigen Startpunkt zu definieren, war es erforderlich Citronellal, welches in der Aufheizphase (ohne Wasserstoff) unkontrolliert cyclisieren würde, erst bei Erreichen der gewünschten Reaktionstemperatur zuzudosieren. Dies war über *Bürette 2* möglich. Drücke und Temperaturen im Autoklaven sowie in den Büretten wurden über einen angeschlossenen Computer angezeigt sowie aufgezeichnet. Ein Fließbild sowie eine Fotografie des verwendeten Reaktors zur Eintopf-Synthese von

Menthol aus Citronellal ist in Abbildung 21 dargestellt, Fließbild sowie Fotografie des zur enantioselektiven Citralhydrierung verwendeten Reaktors sind im Anhang in Kapitel 9.4 dargestellt.

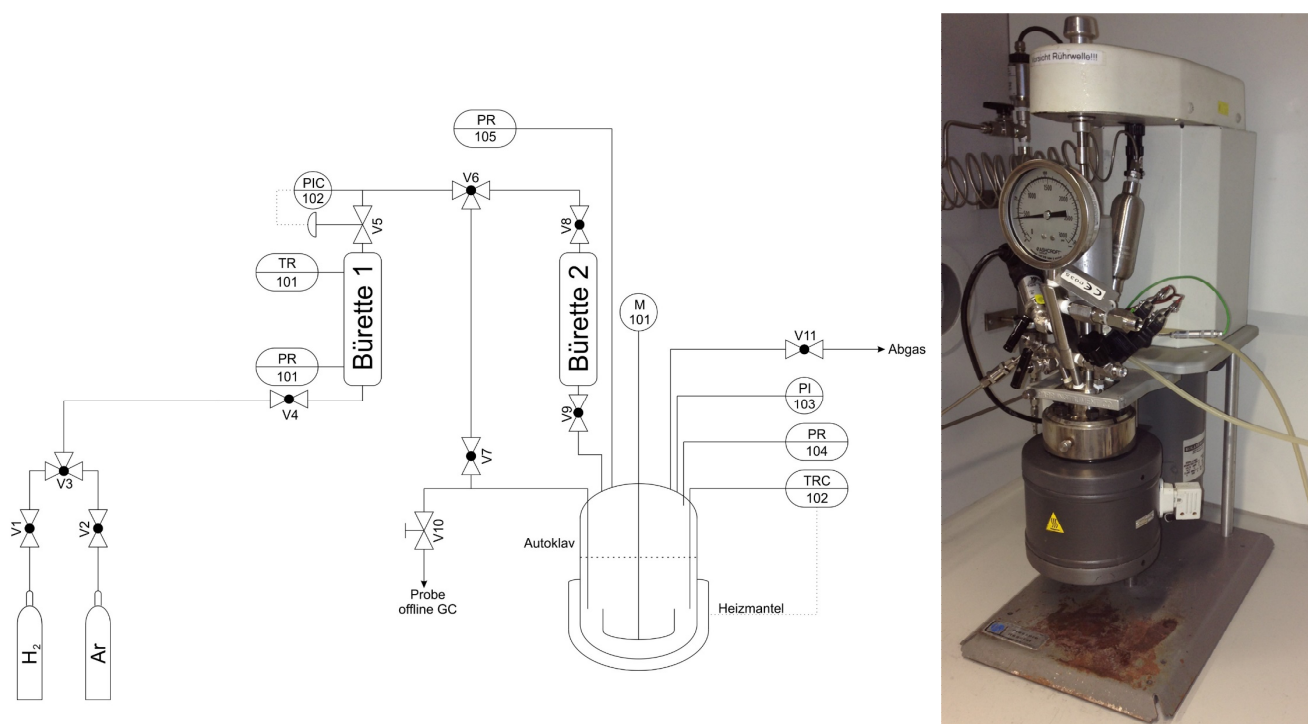


Abbildung 21: Fließbild (links) und Fotografie (rechts) des verwendeten Batch-Reaktors (Parr 4561; Steuergerät Parr 4843) zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.

Durchführung Für die *Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal* wurde das Edukt sowie 25 mL Lösemittel (in der Regel n-Hexan) in *Bürette 2* vorgelegt, verschlossen und dreimal mit 20 bar Argon über Ventile V_6 , V_7 , V_8 und V_{10} inertisiert. Im Autoklaven wurden 125 mL Lösemittel (in der Regel n-Hexan), interner Standard (n-Tetradecan) sowie Katalysator vorgelegt, das System über einen Flansch verschlossen, sowie ebenfalls dreimal mit 20 bar Argon über Ventile V_6 , V_7 und V_{10} bei einer Rührerdrehzahl von 1000 rpm inertisiert. Der Reaktor wurde bei einem Druck von 1,5 bar Argon aufgeheizt und nach Erreichen der gewünschten Temperatur mit Wasserstoff sowie Eduktlösung aus *Bürette 2* über Ventil V_9 beaufschlagt und somit die Reaktion gestartet. Die in diesen Versuchen gaschromatographisch detektierte Stoffmenge lag bei > 95 %.

Für die *enantioselektive Hydrierung von Citral* wurden im Reaktor Lösemittel (in der Regel n-Hexan), interner Standard (n-Dodecan) sowie Katalysator vorgelegt, das System über einen Flansch verschlossen, sowie ebenfalls dreimal mit 20 bar Argon über Ventile V_7 und V_{10} bei einer Rührerdrehzahl von 1000 rpm inertisiert und bei 1,5 bar Argon aufgeheizt. Nach Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Reaktor Ventil V_7 mit H_2 beaufschlagt und somit die Reaktion gestartet. In beiden Fällen wurde der geforderte H_2 -Druck über die Hauptleitung eingestellt.

Über ein Steigrohr über Ventil V10 wurden in kontinuierlichen Abständen Proben aus dem Reaktor entnommen. Dabei wurde zunächst ein Vorlauf (ca. 0,3 mL) verworfen, bevor die eigentliche Probe (ca. 0,2 mL) entnommen wurde. Mögliche Katalysatorrückstände wurden ebenfalls über einen Spritzenfilter (*Macherey Nagel GmbH & Co. KG, Chromafil Xtra H-PTFE, 0,2 µm*) abfiltriert. Die Proben aus der enantioselektiven Hydrierung von Citral wurden außerdem über eine Trocknungskartusche (*Macherey Nagel GmbH & Co. KG, Chromafix Dry, Na₂SO₄*) von Wasserrückständen befreit, um Schäden an der chiralen Cyclodextrin-Säulen (Kapitel 4.3.3.) zu verhindern. Vor der gaschromatographischen Analyse wurden die Proben im Verhältnis 1: 20 mit n-Hexan verdünnt.

4.3.3 Analyse des Produktgemisches

Die Auftrennung und Quantifizierung der Reaktionsproben wurde durch Gaschromatographen der Firma *Shimadzu (GC-2010 Plus)* mit Autosampler und Injektorsystem (*AOC-20i*) durchgeführt. Zur Analyse des Produktgemisches der Cyclisierung von Citronellal sowie für die Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal wurde eine *DB-Wax*-Säule der Firma *Agilent* verwendet. Die Enantiomere von Citronellal wurden über eine chirale Säule (*HYDRODEX β-TBDAC*) der Firma *Macherey-Nagel* aufgetrennt. Zusätzlich wurden Nebenprodukte (Defunktionalisierung sowie Dimerisierung) über einen Gaschromatographen mit Massenspektrometrie-Kopplung der Firma *Shimadzu (GCMS-QP2010 SE)* mit Autosampler und Injektorsystem (*AOC-20i*) identifiziert. Analysenbedingungen sowie Spezifikationen der verwendeten GC-Säulen sind im Anhang in Kapitel 9.6.1 zusammengefasst, Beispielchromatogramme sind in Abbildung 22 dargestellt.

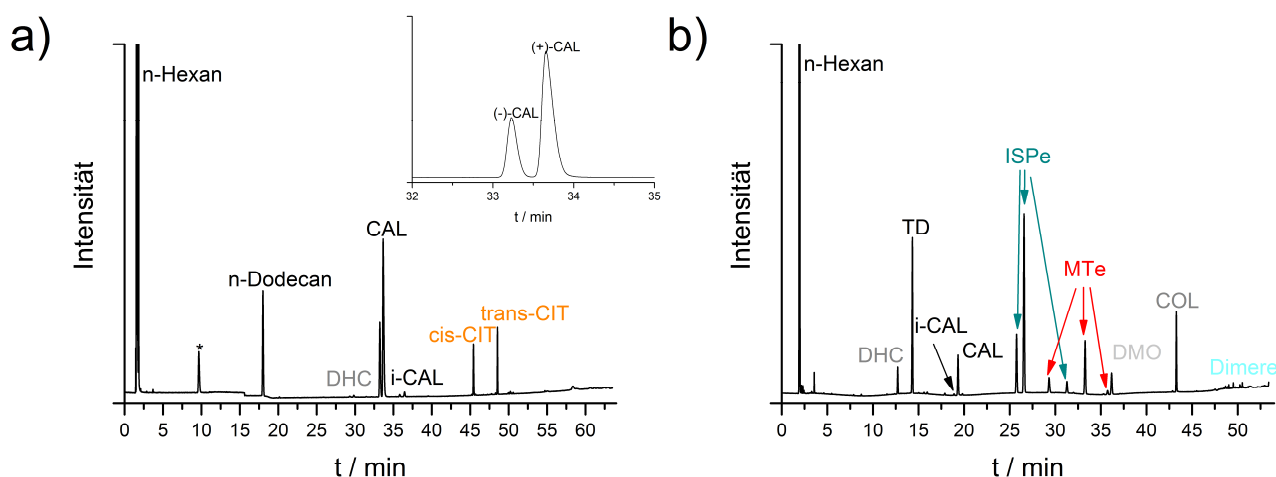


Abbildung 22: Beispielchromatogramme der GC-Analytik der a) enantioselektiven Hydrierung von Citronellal (*HYDRODEX β-TBDAC*) b) Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal (*DB-Wax*). * Aceton Signal durch Spülen der Injektorspritze; CAL = Citronellal; i-CAL = iso-Citronellal; CIT = Citral; DHC = Dihydrocitronellal; TD = n-Tetradecan; ISPe = Isopulegone; MTe = Menthole; DMO = 3,7-Dimethyl-1-octanol; COL = Citronellol.

Mit Hilfe der aus der Gaschromatographie erhaltenen Peakflächen der verschiedenen Substanzen wurden Umsatz, Selektivitäten und Enantiomerenüberschuss bestimmt. Die Kalibrierfaktoren KF_i der Edukte und Produkte sowie der wichtigsten Nebenprodukte wurden über eine Kalibrierung bestimmt. Da sie nicht als Reinsubstanzen erhältlich waren, wurden die Kalibrierfaktoren der Defunktionalisierungsprodukte und Dimere über eine Inkrementmethode nach *de Saint Laumer* abgeschätzt [160]. Eine Übersicht ist im Anhang in Kapitel 9.6 dargestellt. Unter der Annahme, dass die Konzentration des internen Standards IS während der Reaktion konstant bleibt sowie keine Wechselwirkung mit dem Katalysator eingeht, wurden mit dessen Hilfe Schwankungen des Einspritzvolumens in der GC herausgerechnet. Unter Einbeziehung dieses Korrekturfaktors wurden die Konzentrationen c_i aller in der GC detektierten Substanzen i bestimmt:

$$c_i = \frac{A_i \cdot KF_i \cdot K}{F} \quad 4-4$$

Mit

$$K = \frac{c_{IS,soll} \cdot F}{KF_{IS} \cdot A_{IS,t}} \quad 4-5$$

sowie

$$F = \frac{V_{Probe}}{V_{Probe} + V_{L\ddot{o}semittel}} \quad 4-6$$

Der Umsatz berechnete sich aus der detektierten Konzentration an Citral bzw. Citronellal und der Summe der Konzentrationen der Produkte nach Gleichung 4-7.

$$X_{CIT \text{ bzw. } CAL}(\%) = \left(1 - \frac{c_{CIT \text{ bzw. } CAL}}{\sum c_i}\right) \cdot 100 \quad 4-7$$

Die Selektivität der einzelnen Produkte i ergab sich nach Gleichung 4-8.

$$S_i(\%) = \left(\frac{c_i}{\sum c_i} \frac{|v_{CAL}|}{v_i}\right) \cdot 100 \quad 4-8$$

Die Diastereoselektivität zum gewünschten Isopulegol- bzw. Menthol-Diastereoisomer ergab sich über folgende Gleichung.

$$x_{ISP \text{ bzw. } MT}(\%) = \left(\frac{c_{ISP \text{ bzw. } MT}}{\sum c_{ISPs \text{ bzw. } MTs}}\right) \cdot 100 \quad 4-9$$

Die Aktivität der Katalysatoren war als Bildungsgeschwindigkeit der Menthole bezogen auf die Katalysatormasse definiert.

$$\text{Aktivität} = \frac{n_{MT,max}}{t_{MT,max} \cdot m_{Katalysator}} \quad 4-10$$

Über die chiralen GC-Säulen, war es möglich den Enantiomerenüberschuss *ee* von (+)-Citronellal und von (-)-Menthol über Gleichung 4-11 zu bestimmen [161].

$$ee_{(+)-CAL}(\%) = \frac{c_{(+)-CAL} - c_{(-)-CAL}}{c_{(+)-CAL} + c_{(-)-CAL}} \cdot 100 \quad 4-11$$

Um geringe Enantiomerenüberschüsse zu bestätigen bzw. die Überlagerung dieser Peaks mit denen möglicher Nebenprodukte bzw. Verunreinigungen auszuschließen, wurden die Proben über unterschiedliche Temperaturrampen im GC sowie am GC-MS vermessen.

4.3.4 Computerprogramme

Die Modellierung der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal im Batch-Autoklaven erfolgte über die Software *ModEst*® [162]. Die Parameterschätzung erfolgte über eine nicht-lineare Regression über *Simplex*- und *Levenberg-Marquardt-Methode*. Das *Markov-Chain-Monte-Carlo-Verfahren* wurde verwendet, um mögliche Korrelationen zwischen den geschätzten Parametern zu ermitteln. Daneben kamen die Programme *OriginPro*® (*OriginLab Corporation*), *Microsoft Visio*®, *Excel*® und *Word*® (*Microsoft Corporation*) sowie *ChemSketch*® (*ACD Labs*) zum Einsatz.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden Kapitel sollen die Ergebnisse in chronologischer Reihenfolge der Umwandlung von Citral zu Menthol dargestellt werden. Somit wird mit der enantioselektiven Hydrierung von Citral zu (+)-Citronellal begonnen, gefolgt von der Cyclisierung von Citronellal und schließlich soll die Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal diskutiert werden. Letzteres stellt den Schwerpunkt dieser Arbeit dar. In jedem Kapitel wird zunächst auf die Charakteristika der verwendeten Katalysatoren eingegangen bevor deren Einsatz in der Katalyse erläutert wird.

5.1 Enantioselektive Hydrierung von Citral

5.1.1 Das Konzept des modifizierten *SCILL*-Katalysators

Voruntersuchungen zeigten bzw. bestätigten die in Kapitel 2.2.2 beschriebenen Literaturergebnisse, dass Palladium die konjugierte C=C-Bindung von Citral selektiv hydrieren kann [163-165]. Somit wurde für die Untersuchung der enantioselektiven Hydrierung von Citral ein Pd/SiO₂ Katalysator verwendet. Tabelle 6 fasst die wichtigsten Charakteristika des Katalysators zusammen, eine umfassende Charakterisierung ist in Literaturstelle [24] zu finden.

Tabelle 6: Charakteristika des verwendeten Pd/SiO₂-Katalysators.

Charakteristikum	Größe
Beladung	1 wt%
Korngröße	63 µm – 200 µm (Sieben)
Spezifische Oberfläche	216 m ² g ⁻¹ (N ₂ -Physisorption)
Porenvolumen	0,75 mL g ⁻¹ (N ₂ -Physisorption)
Dispersität	45 % (CO-Chemisorption)
Partikelgröße Palladium	2,5 nm (CO-Chemisorption)

In Voruntersuchungen wurden verschiedene chirale Additive, wie die in Kapitel 2.4 beschriebenen Chinolin-Alkaloiden, Weinsäure aber auch chirale ionische Flüssigkeiten in Kombination mit dem heterogenen Pd/SiO₂-Katalysator in der enantioselektiven Hydrierung von Citral zu (+)-Citronellal getestet. Die verschiedenen Modifier beeinflussen die Aktivität und Produktverteilung erheblich, allerdings kann weder mit Chinolin-Alkaloiden, Weinsäure noch chiralen ionischen Flüssigkeiten ein nennenswerter Enantiomerenüberschuss erzielt werden [163]. Einzig mit 2-Diphenylmethylpyrrolidin in Kombination mit Trifluoressigsäure kann ein Enantiomer im Überschuss gebildet werden [164-166]. Wie schon von der *Takasago International Corporation* [84-85] beschrieben, wird an R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin ein Überschuss an (+)-Citronellal und an S-(-)-2-Diphenylmethylpyrrolidin ein Überschuss an (-)-Citronellal gebildet. Dementsprechend wurde dieses System weiter untersucht. Es wurde R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin und Trifluoressigsäure in

der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluorborat $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]^{\text{iii}}$ gelöst und auf Pd/SiO_2 aufgebracht. Es handelt sich somit um einen modifizierten *SCILL*-Katalysator. Die ionische Flüssigkeit soll zum einen die Hydrierung von Citronellal, wie bereits in der Arbeitsgruppe von Prof. Claus beschrieben [49-52], unterdrücken und zum anderen den Modifier auf dem Katalysator fixieren. Eine schematische Vorstellung der enantioselektiven Hydrierung von Citral ist in Abbildung 23 dargestellt.

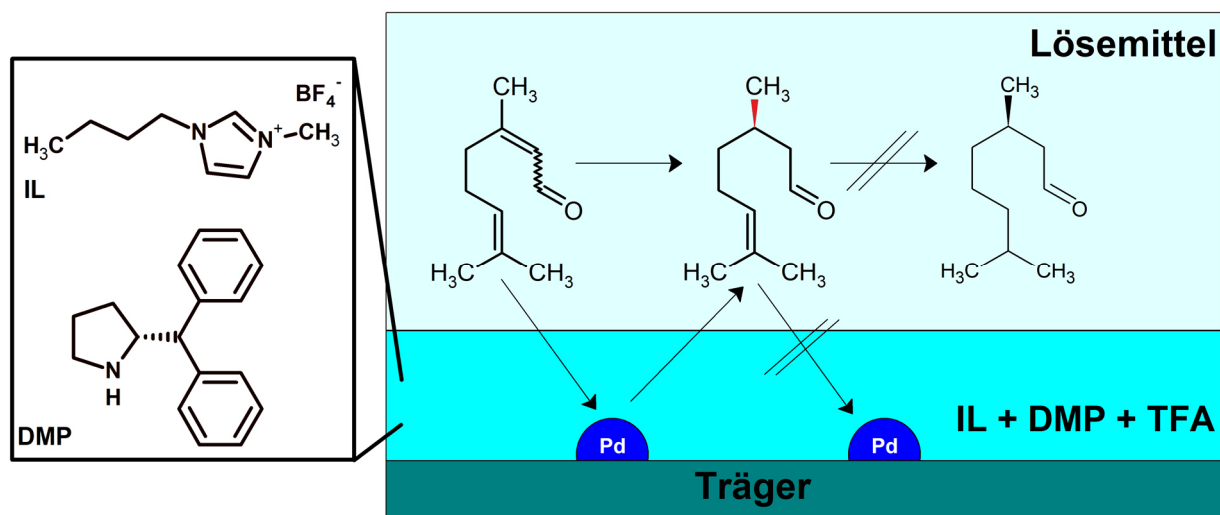


Abbildung 23: Schematische Vorstellung der enantioselektiven Hydrierung von Citral an modifizierten *SCILL*-Katalysatoren.

Zunächst soll auf die Rolle der Zusammensetzung des Katalysators sowie auf die Rolle der einzelnen Komponenten eingegangen werden bevor der Einfluss der Reaktionsbedingungen untersucht wird.

5.1.2 Variation der Zusammensetzung

Um eine geeignete Zusammensetzung des Katalysators zu finden, wurde das Verhältnis aus Zusätzen (ionischer Flüssigkeit ($[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$), R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin sowie Trifluoressigsäure) zu Pd/SiO_2 variiert. In Anlehnung an die Ergebnisse der *Takasago International Corporation* [84-85] betrug das molare Verhältnis von ionischer Flüssigkeit zu R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin zu Trifluoressigsäure in allen Fällen 1,05 zu 1 zu 2,5, dies entspricht standardmäßig 0,25 g $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$, 0,25 g R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin sowie 0,1 mL Trifluoressigsäure. Die Menge an Pd/SiO_2 betrug in allen Fällen 0,5 g.

ⁱⁱⁱ In Voruntersuchungen wurden unterschiedliche ionische Flüssigkeiten getestet. $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ zeigte unter gegebenen Bedingungen die höchste Aktivität bei einer quantitativen Bildung von Citronellal [166].

Charakterisierung

N₂-Physisorptionsmessungen der Materialien in Tabelle 7 zeigen deutliche Änderungen der Oberfläche und des Porenvolumens und verdeutlicht die Belegung der Poren mit den gewählten Additiven.

Tabelle 7: Ergebnisse der N₂-Physisorptionsmessungen sowie nach Gleichung 4-1 berechneter theoretischer Porenfüllgrad α des mit [BMIM][BF₄], sowie R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin beladenen Pd/SiO₂.

Beladung des Pd/SiO ₂ -Katalysators	V _{Pore} / cm ³ g ⁻¹	Oberfläche / m ² g ⁻¹	Porenfüllgrad α / %
-	0,75	216	0
50 wt% [BMIM][BF ₄]	0,05	16	55
50 wt% [BMIM][BF ₄] + 50 wt% DMP	0,05	13	118

Während der unbeladene Pd/SiO₂-Katalysator ein Porenvolumen von 0,75 mL g⁻¹ hat, sind die Poren durch die Beladung mit [BMIM][BF₄] bzw. [BMIM][BF₄] und R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin fast vollständig gefüllt. Auch die spezifische Oberfläche nimmt durch die Füllung der Poren stark ab. Es ist dementsprechend davon auszugehen, dass die Poren des Pd/SiO₂ nahezu vollständig gefüllt sind.

Einfluss auf die Reaktion

Katalysatoren mit unterschiedlicher Beladung an ionischer Flüssigkeit, R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin und Trifluoressigsäure wurden in der Reaktion eingesetzt. Konzentrations-Zeit-Verläufe der Hydrierung von Citral an Pd/SiO₂ sowie an mit ionischer Flüssigkeit, des Modifier und der Trifluoressigsäure modifiziertem Pd/SiO₂ sind in Abbildung 24 dargestellt.

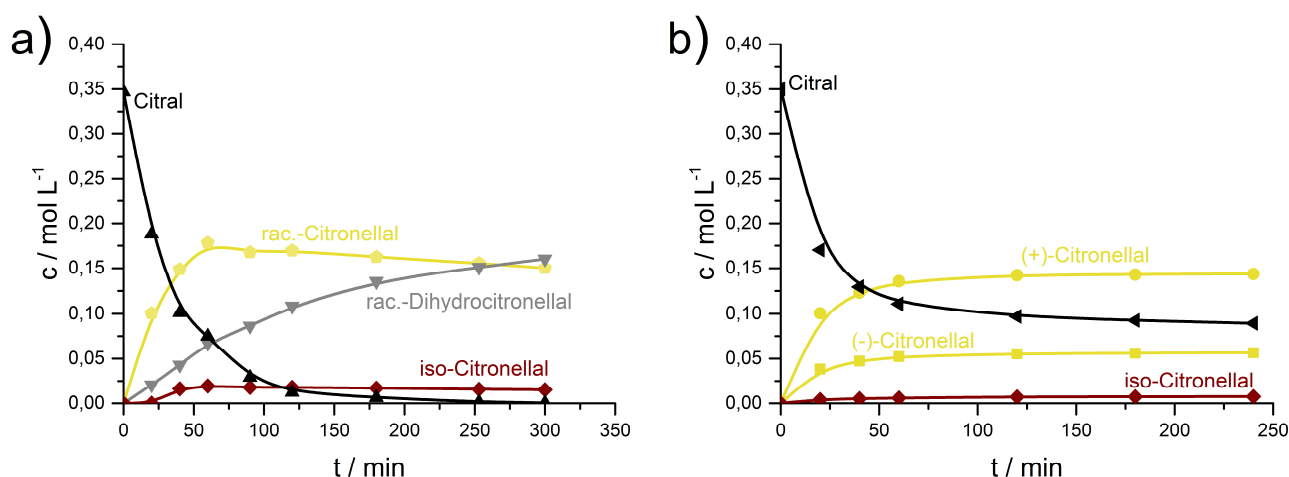


Abbildung 24: Konzentration von Citral, racemischem Citronellal bzw. (+)- und (-)-Citronellal, racemischem Dihydrocitronellal und iso-Citronellal an a) Pd/SiO₂ b) modifiziertem Pd/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + IL + DMP + TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80°C; 20 bar.

Die bereits von Arras *et al.* [49-52] beschriebene Unterdrückung der Folgehydrierung von Citronellal an mit ionischer Flüssigkeit modifizierter Katalysatoren kann in dieser Arbeit bestätigt werden. Des

Weiteren führt die Kombination aus R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin und Trifluoressigsäure zur bevorzugten Bildung eines Citronellal-Enantiomers. Abbildung 25 fasst die Ergebnisse der Variation der Beladung an ionischer Flüssigkeit, des Modifier und der Trifluoressigsäure nach einer Reaktionszeit von 1 h zusammen.

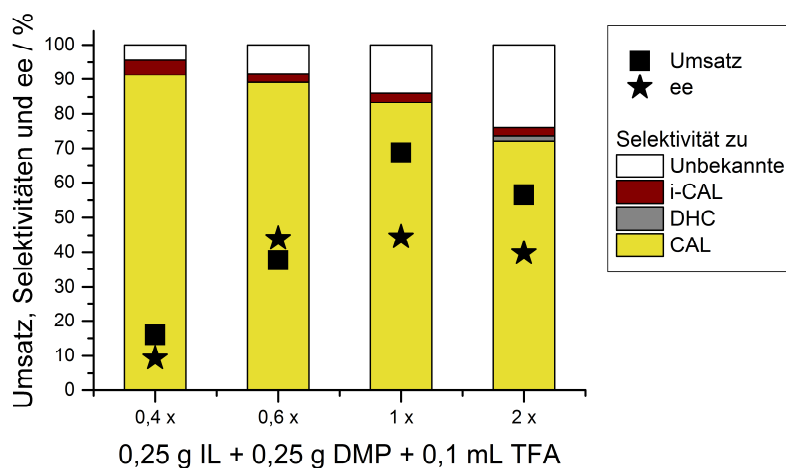


Abbildung 25: Einfluss der Beladung des Pd/SiO₂-Katalysators mit ionischer Flüssigkeit, des Modifier und der Trifluoressigsäure auf die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + IL + DMP + TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80°C; 20 bar; 1 h.

Arras *et al.* [49-52] beobachteten in der Citralhydrierung an Pd/SiO₂ eine sinkende Aktivität mit steigender Menge an ionischer Flüssigkeit. Dieser Trend tritt im vorliegenden System erst bei hohen Beladungen auf. Der höchste Umsatz von 70 % wird bei einem Verhältnis von 1 erreicht. Wird das Verhältnis verdoppelt, fällt der Umsatz wieder auf etwa 60 % ab. Geringe Mengen an R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin scheinen die Wechselwirkung zwischen Citral und dem Katalysator zu verstärken. Bei einer Beladung mit einem Verhältnis höher als 1 überwiegt vermutlich die durch die Additive hervorgerufene Blockierung der Aktivzentren und/oder die durch die ionische Flüssigkeit hervorgerufene Diffusionsbarriere für den Wasserstoff. Der Enantiomerenüberschuss liegt ab einem Verhältnis von $\geq 0,6$ bei etwa 44 %, lediglich bei einem Verhältnis von 0,4 wird ein deutlich geringerer Enantiomerenüberschuss von 10 % erzielt. Eine gewisse Menge an ionischer Flüssigkeit darf vermutlich nicht unterschritten werden, um R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin auf dem Katalysator zu fixieren. Je höher der Anteil der Zusätze, desto höher allerdings der Anteil unbekannter, nicht über Gaschromatographie detektierbarer Produkte. Dieser Anteil setzt sich wahrscheinlich aus polymerisierten Produkten oder auch Agglomerationen von Citral und/oder Citronellal auf dem Katalysator zusammen. Die Bildung bedeutender Mengen gasförmiger Produkte konnte über eine Untersuchung der Gasphase mittels Infrarotspektroskopie ausgeschlossen werden. Für weitere Untersuchungen wurde ein Verhältnis von 1, also 0,25 g [BMIM][BF₄], 0,25 g R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin sowie 0,1 mL Trifluoressigsäure gewählt. Die Rolle der einzelnen

Komponenten wurde aufgeschlüsselt, indem systematisch eine bzw. mehrere Komponenten hinzugefügt bzw. weggelassen wurden. Die Ergebnisse bei einer Reaktionszeit von 1 h sind in Abbildung 26 dargestellt.

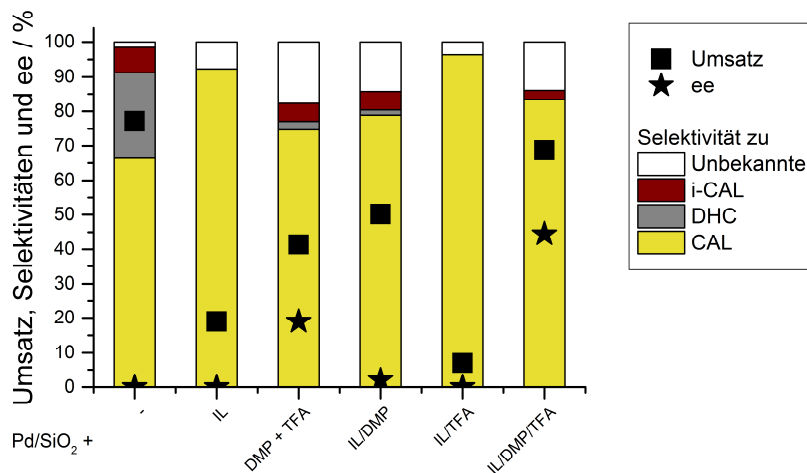


Abbildung 26: Einfluss der unterschiedlichen Zusätze auf die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80°C; 20 bar; 1 h.

Wird Pd/SiO₂ ohne weitere Zusätze eingesetzt, setzt, wie in Abbildung 24a dargestellt, die Folgehydrierung von Citronellal zu Dihydrocitronellal von Beginn an ein. Die Selektivität zu Citronellal beträgt in diesem Fall lediglich 67 %. In Kombination mit der ionischen Flüssigkeit kann, wie bereits von Arras *et al.* [49-52] beschrieben, die Folgehydrierung zu Dihydrocitronellal unterbunden werden, während der Umsatz unverkennbar abnimmt. Bei der Kombination von Pd/SiO₂ mit R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin und Trifluoressigsäure kann ein signifikanter Enantiomerenüberschuss von 19 % erzielt werden. Bei einer Modifikation von Pd/SiO₂/[BMIM][BF₄] mit R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin wird ein Umsatz von 50 % bei einem sehr geringen Enantiomerenüberschuss von 2 % gebildet. Die Modifikation von Pd/SiO₂/[BMIM][BF₄] ausschließlich mit Trifluoressigsäure ergibt erwartungsgemäß racemisches Citronellal bei einem geringen Umsatz von 7 %. Erst die Kombination aus Pd/SiO₂/[BMIM][BF₄], R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin und Trifluoressigsäure ergibt einen Umsatz von 70 % bei einem Enantiomerenüberschuss von 44 %. Das Zusammenwirken von Trifluoressigsäure und R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin ist folglich für eine enantioselektive Hydrierung von Citronellal essentiell.

Wie in Kapitel 2.4 beschrieben, steigen Aktivität und Enantioselektivität in der Hydrierung von Ethylpyruvat an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren mit der Größe der Platin-Partikel. Somit sollte überprüft werden, ob die Größe der Palladium-Partikel einen Einfluss auf die Reaktion hat. Durch eine vorgeschaltete Kalzinierung bei 700 °C kann über CO-Chemisorption ein Anstieg der Größe der Palladium-Partikel von 2,5 nm auf 13,3 nm beobachtet werden. Aufgrund der geringen Palladium-Beladung von nur 1 wt%

können jedoch keine Palladium-Reflexe in der Röntgenbeugung detektiert werden. Ein Röntgenpulverdiffraktogramm des zuvor bei 700 °C kalzinierten Pd/SiO₂ ist im Anhang in Kapitel 9.5.1 dargestellt. Tabelle 8 fasst die über CO-Chemisorption bestimmte Dispersität und Größe der Pd-Partikel der unterschiedlich vorbehandelten Pd/SiO₂-Katalysatoren sowie Katalyse-Ergebnisse zusammen.

Tabelle 8: Über CO-Chemisorption bestimmte Dispersität und Größe der Pd-Partikel der unterschiedlich vorbehandelten Pd/SiO₂-Katalysatoren sowie Ergebnisse des Einsatzes dieser Katalysatoren in der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80 °C; 20 bar; 1 h.

Vorbehandlung	Dispersität	Partikelgröße	Umsatz	S_{CAL}	ee
	/ %	/ nm	/ %	/ %	/ %
Reduktion 350 °C	45	2,5	67	77	44
Kalzinierung 700 °C + Reduktion 350 °C	8	13,3	70	79	47

Durch die vorgeschaltete Kalzinierung bei 700 °C können sowohl Selektivität als auch Enantiomerenüberschuss geringfügig von 77 % auf 79 % bzw. von 44 % auf 47 % gesteigert werden. Im Vergleich mit dem starken Einfluss der Platin-Partikelgröße bei der Hydrierung von Ethylpyruvat an Pt/Al₂O₃-Katalysatoren, fiel in diesem Fall der Einfluss gering aus.

5.1.3 Variation der Reaktionsbedingungen

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck und Lösemittel untersucht. Verwendet wurde die optimale Katalysatorkombination aus Kapitel 5.1.2 (0,5 g Pd/SiO₂, 0,25 g [BMIM][BF₄], 0,25 g R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin sowie 0,1 mL Trifluoressigsäure).

Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde in einem Bereich von 40 °C bis 100 °C untersucht, die Ergebnisse sind in Abbildung 27 zusammengefasst. Der Umsatz nach 1 h steigt mit der Temperatur zunächst an, bleibt jedoch ab 80 °C konstant. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Bildung von Palladiumhydridphasen, welche sich bei Temperaturen > 60 °C zersetzen [167-169]. Der Enantiomerenüberschuss bei 40 °C liegt bei 10 %, steigt bei 60 °C auf 33 %, während bei 80 °C und 100 °C ein Enantiomerenüberschuss von 44 % erzielt wird. Jedoch werden mit steigender Temperatur höhere Anteile unbekannter Produkte gebildet. Somit eignet sich eine Temperatur von 80 °C für weitere Experimente.

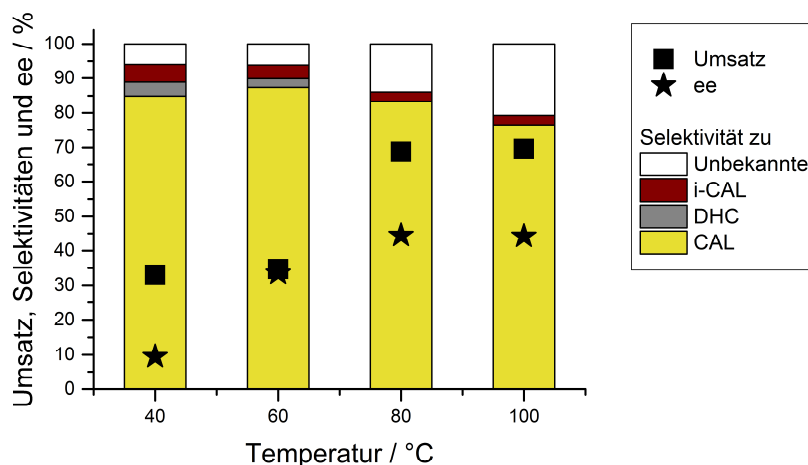


Abbildung 27: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die die Produktzusammensetzung der enantioselectiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 40 °C - 100°C; 20 bar; 1 h.

Einfluss des Druckes

Der Einfluss des Druckes wurde in einem Bereich von 0 bar (H₂-Fluss) bis 40 bar untersucht. Der Versuch im Wasserstofffluss wurde nicht wie die übrigen Versuche im Batch-Reaktor, sondern im Dreihalskolben mit Rückflusskühler durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 28 dargestellt.

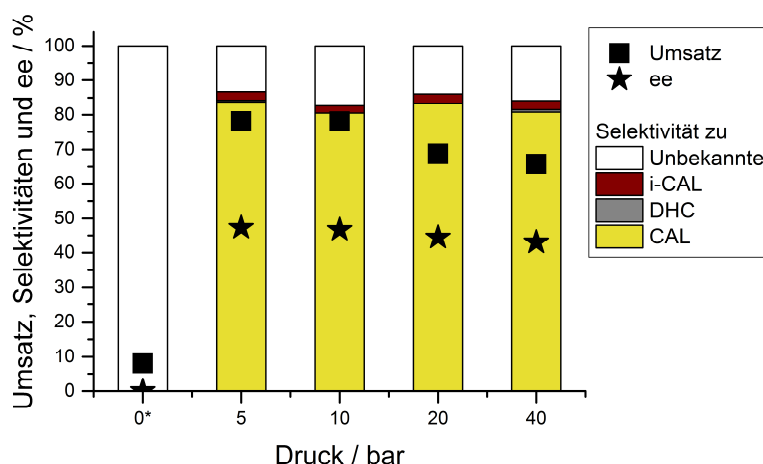


Abbildung 28: Einfluss des Druckes auf die die Produktzusammensetzung der enantioselectiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80 °C; 0 – 20 bar; 1 h. * Reaktion im Dreihalskolben unter H₂-Fluss durchgeführt.

Bei der Reaktion unter Wasserstofffluss können keinerlei Hydrierprodukte detektiert werden. Dies lässt vermuten, dass unter diesen Bedingungen die Diffusion des Wasserstoffs durch den Film aus ionischer Flüssigkeit limitiert ist. Ab einem Druck von 5 bar sinkt der Umsatz mit steigendem Druck. Dementsprechend wird bei einem Druck von 5 bar der höchste Umsatz von 84 % erzielt wird. Höchstwahrscheinlich steigt die Bedeckung des Katalysators mit Wasserstoff mit dem Druck, sodass gemäß eines für dieses Reaktionssystem beschriebenen *Langmuir-Hinshelwood-Mechanismus* [24, 170]

Citral von der Oberfläche verdrängt wird und somit die Hydrierung verlangsamt wird. Außerdem steigt der Enantiomerenüberschuss mit sinkendem Druck. Während bei einem Druck von 40 bar ein Enantiomerenüberschuss von 43 % erreicht wird, steigt dieser bei 5 bar auf 47 %. Dies kann ebenso mit einer Verdrängung von Citral und R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin durch Wasserstoff erklärt werden. Somit kann bei einer Temperatur von 80 °C sowie bei geringem Druck der höchste Enantiomerenüberschuss in Kombination mit guter Aktivität und Selektivität erzielt werden.

Einfluss des Lösemittels

Wie schon in Kapitel 2.4 für die enantioselektive Hydrierung von Ethylpyruvat und Citral angedeutet, hat das Lösemittel einen entscheidenden Einfluss auf Aktivität und Enantioselektivität. Durch Lösemittel mit unterschiedlicher Polarität kann die Konzentration des Wasserstoffs in der Reaktionslösung beeinflusst werden, außerdem tritt es mit Substrat, Modifier und Katalysator in Wechselwirkung. Neben Hexan wurden daher Toluol und Dioxan bei 80 °C und 5 bar getestet. Die Ergebnisse in Korrelation mit der Permittivität [171] der verwendeten Lösemittel sind in Abbildung 29 dargestellt.

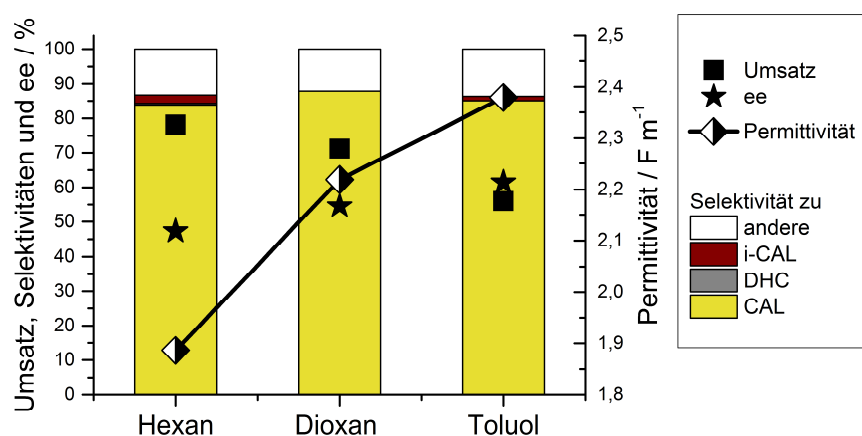


Abbildung 29: Einfluss des Lösemittels auf die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral zusammen mit der Korrelation mit der Permittivität des Lösemittels. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL Lösemittel; 1 mL n-Dodecan; 80 °C; 5 bar; 1 h.

Der in n-Hexan erreichte Enantiomerenüberschuss von 44 % kann in Dioxan auf 54 % und in Toluol sogar auf 62 % gesteigert werden. Somit steigt der Enantiomerenüberschuss mit der Permittivität des Lösemittels, während der Umsatz nach 1 h sinkt. Der Anteil unbekannter Produkte liegt unabhängig vom Lösemittel bei etwa 12 %. Während in Hexan die Reaktion zu Beginn am schnellsten verläuft jedoch bei knapp 90 % stagnierte, läuft die Reaktion in Toluol langsam an, erreicht jedoch nach 4 h Vollumsatz. Wie in Abbildung 30 zu erkennen, ist der Enantiomerenüberschuss vom Umsatz unabhängig.

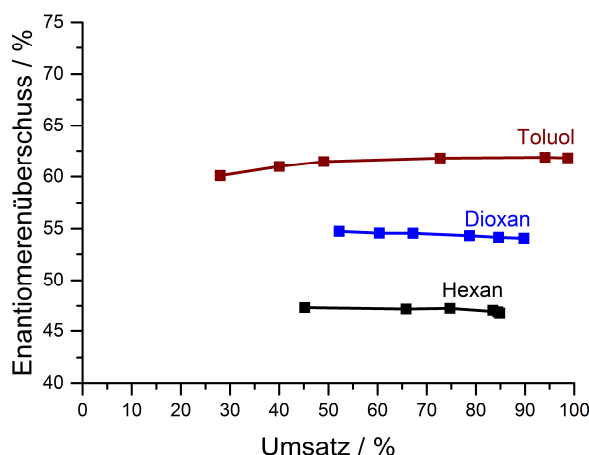


Abbildung 30: Enantiomerenerberschüsse im Verlauf der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL Lösemittel; 1 mL n-Dodecan; 80 °C; 5 bar.

Eine enantioselektive Hydrierung kann grundlegend über einen modifizierten *SCILL*-Katalysator realisiert werden. In Toluol wird Citral binnen 4 h mit einer Selektivität von 76 % zu Citronellal vollständig umgesetzt. Das gewünschte (+)-Citronellal wird unter den gegebenen Bedingungen mit einem Enantiomerenerberschuss von 61 % gebildet. Aufbauend auf diesen Ergebnissen kann somit das gebildete (+)-Citronellal in folgenden Prozessschritten weiter zu (-)-Menthol umgesetzt werden.

5.2 Cyclisierung von Citronellal

Nach der enantioselektiven Hydrierung von Citral folgt die Cyclisierung des entstandene (+)-Citronellals zu Isopulegolen bevor diese weiter zu Mentholen hydriert werden. Die sauerkatalysierte Cyclisierung wurde in dieser Arbeit isoliert an unterschiedlichen Katalysatoren in einem Rundkolben untersucht [172]. Da an diesem Punkt keine Relevanz in der Verwendung von enantiomerenreinen (+)-Citronellal bestand, wurde aus Kostengründen mit racemischem Citronellal gearbeitet, wodurch auch racemische Isopulegole gebildet wurden. Verschiedene Lewis-Säuren, Heteropolysäuren, Metalloxide, sulfatiertes Zirkonoxid (ZrO₂-SO₄) sowie unterschiedliche Zeolithe wurden für die Cyclisierung von Citronellal getestet.

Charakterisierung

Beispielhaft sollen in Tabelle 9 anhand der Zeolithe H-BEA und H-ZSM 5 sowie sulfatierten Zirkonoxids die Charakteristika der Katalysatoren wie über Ar- bzw. N₂-Physisorption bestimmte spezifische Oberfläche und Größe der Poren sowie über temperaturprogrammierte Desorption von NH₃ bestimmte Anzahl saurer Zentren diskutiert werden.

Tabelle 9: Textur (Ar- bzw N₂-Physisorption) sowie Anzahl saurer Zentren (NH₃-TPD) ausgewählter Katalysatoren.

Katalysator	Oberfläche / m ² g ⁻¹	Porengröße / Å	NH ₃ -Aufnahme / mmol g ⁻¹
ZrO ₂ -SO ₄	155 (N ₂ -Physisorption)	60 – 80 (N ₂ -Physisorption)	0,69
H-ZSM 5 (SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 27)	351 (Herstellerangabe, <i>Clariant</i>)	4,70 (IZA, [173])	1,99
H-BEA (SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 25)	482 (Ar-Physisorption)	5,95 (IZA, [174])	1,11

Spezifische Oberfläche, Größe der Poren sowie Anzahl saurer Zentren der verschiedenen Materialien zeigen deutliche Unterschiede auf. Die beiden Zeolithe H-ZSM 5 sowie H-BEA weisen neben einer deutlich größeren spezifischen Oberfläche (351 m² g⁻¹ sowie 482 m² g⁻¹ vs. 155 m² g⁻¹) auch eine deutlich höhere Anzahl saurer Zentren (1,99 mmol g⁻¹ sowie 1,11 mmol g⁻¹ vs. 0,69 mmol g⁻¹) auf. Des Weiteren liegen in Zeolithen Mikroporen vor, während sulfatiertes Zirkonoxid makroporös ist.

Einfluss auf die Reaktion

Da bei den Versuchen zur Cyclisierung weder Wasserstoff noch ein Hydriermetall vorhanden war, fand neben der gewünschten Cyclisierung von Citronellal ausschließlich eine Dimerisierung sowie in geringerem Maße eine Defunktionalisierung der Isopulegole statt. Tabelle 10 fasst den Umsatz an Citronellal, die Selektivitäten zu den Isopulegolen, Defunktionalisierungsprodukten und Dimeren sowie die Verhältnisse der Isopulegol-Diastereomere der Cyclisierung von Citronellal an den unterschiedlichen Katalysatorklassen zusammen. An den (Metall)-Oxiden SiO₂, La₂O₃, Al₂O₃ und TiO₂ sowie an Aktivkohle findet keine Reaktion statt. Die höchste Aktivität wird an sulfatiertem Zirkonoxid beobachtet. Nach einer Reaktionszeit von nur 5 min wird ein Umsatz von 98 % erreicht. Aufgrund der großen Menge gebildeter Dimere ($S_{\text{Dimere}} = 40\%$) kann eine Selektivität zu den Isopulegolen von lediglich 59 % erreicht werden. Sehr hohe Umsätze von über 99 % werden auch an Heteropolysäuren (Molybdätophosphorsäure und Wolframatophosphorsäure) erzielt. Allerdings werden auch hier große Mengen Dimere gebildet, sodass eine Selektivität zu den Isopulegolen von nur 67 % bzw. 68 % erreicht wird. An den Lewis-Säuren ZnBr₂, ZnCl₂ und SnCl₂ werden hingegen hohe Selektivitäten von 93 % - 96 % bei Umsätzen von 33 % - 77 % erreicht. Wie von *Milone et al.* [99] an geträgerten Lewis-Säuren beschrieben, werden an ZnBr₂/SiO₂ und ZnCl₂/SiO₂ ähnliche Selektivitäten erzielt, wobei ZnBr₂/SiO₂ die höhere Aktivität aufweist. An FeCl₃ dagegen beträgt die Selektivität zu den Isopulegolen lediglich 68 % bei einem Umsatz von 98 %. Die höchsten Selektivitäten zu den Isopulegolen von über 98 % werden an Zeolithen H-BEA, H-ZSM 5 sowie Al₂O₃-SiO₂ erreicht. H-BEA-Zeolithe setzen Citronellal, unabhängig von deren SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis, zu

99 % um. An den Zeolithen H-ZSM 5 und H-BEA wird Citronellal fast ausschließlich cyclisiert, während sich an sulfatiertem Zirkonoxid verstärkt Dimere bilden.

Tabelle 10: Umsatz, Selektivitäten und Diastereoselektivität verschiedener Katalysatoren in der Cyclisierung von Citronellal. Reaktionsbedingungen: 0,5 mL Citronellal; 50 mg Katalysator; 10 mL n-Hexan; 0,1 mL n-Tetradecan; 80°C; 1 h.

Katalysator	X _{CAL} / %	S _{ISPs} / %	S _{DFP} / %	S _{Dimere} / %	ISP:n-ISP:i-ISP:ni-ISP
H-BEA (SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 25, 35, 150)	99	98	<1	2	69:26:4:1
H-ZSM 5 (SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 27)	34	97	<1	3	44:50:3:3
ZrO ₂ -SO ₄ *	98	59	1	40	48:47:3:2
Al ₂ O ₃ -SiO ₂	54	99	0	1	68:25:5:2
ZnBr ₂	77	96	<1	3	93:2:5:0
ZnCl ₂	41	95	<1	5	90:5:5:0
FeCl ₃	98	68	<1	32	66:29:4:1
SnCl ₂	33	93	<1	6	64:31:4:2
H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀	>99	67	<1	33	61:34:4:2
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	>99	68	<1	32	56:38:4:2
SiO ₂ , La ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ und Aktivkohle	<1	99	<1	<1	-

* nach 5 min Reaktionszeit.

Sulfatiertes Zirkonoxid zeigt damit eine deutlich höhere Aktivität als die Zeolithe. Somit können keine Korrelationen zwischen Aktivität und Anzahl saurer Zentren bzw. spezifischer Oberfläche gefunden werden. Die verstärkte Dimerisierung an sulfatiertem Zirkonoxid (S_{Dimere} = 40 %) bestätigt somit eine diffusionskontrollierte Unterdrückung der Dimerisierung an den mikroporösen Zeolithen [92, 110]. Es handelt sich dementsprechend um eine in Kapitel 2.6 beschriebene *Produktformselektivität*. Die verminderte Aktivität von H-ZSM 5 kann ebenfalls auf eine Diffusionslimitierung, jedoch von Citronellal, zurückgeführt werden und bestätigt damit die Ergebnisse von *Mäki-Arvela et al.* [87]. Die Größe der Poren hat demzufolge im Gegensatz zur spezifische Oberfläche und Anzahl saurer Zentren maßgeblichen Einfluss auf die Selektivität und Aktivität der Reaktion. Die Poren von Zeolith H-BEA sind durch ihre Größe zum einen ausreichend zugänglich, um eine Diffusionslimitierung von Citronellal zu unterbinden sowie zum anderen klein genug um die diffusionslimitierte Dimerisierung zu unterbinden. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben ist die Konfiguration des gewünschten Diastereomers Isopulegol aufgrund seiner drei Substituenten in äquatorialer Stellung stabiler als die der anderen Diastereomere, weshalb dieses Stereoisomer im Überschuss gebildet wird. Die Verteilung der Diastereomere ist jedoch stark vom gewählten Katalysator abhängig, die höchsten Diastereoselektivitäten werden an Lewis-Säuren erzielt, eine exzellente Diastereoselektivität von 94 % wird mit ZnBr₂ erzielt. Wie schon *Nakatani et al.* [96]

gezeigt haben, kann mit Zinkhalogeniden, besonders ZnBr_2 , ein Anteil an gewünschtem Diastereomer von > 90 % erzielt werden. Deswegen überrascht es kaum, dass ZnBr_2 sowie dessen Derivate industriell zur Cyclisierung von Citronellal eingesetzt werden [10]. Größter Nachteil der Verwendung von Lewis-Säuren ist allerdings deren Löslichkeit unter Reaktionsbedingungen, sodass hier die Nachteile der homogenen Katalyse überwiegen. Aber auch an H-BEA-Zeolithen kann eine sehr gute Diastereoselektivität von 69 % erzielt werden. In Kombination mit ihrer hoher Aktivität und Selektivität sind diese Zeolithe vielversprechende heterogene Katalysatoren für die Cyclisierung von Citronellal. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die Anzahl an sauren Zentren kaum einen Einfluss auf die Aktivität der Katalysatoren in der Cyclisierung von Citronellal hat, die Größe der Poren bestimmt jedoch maßgeblich das Produktspektrum. Beide Effekte bestätigen Literaturresultate [87, 92, 110] und wurden überdies in eigenen Arbeiten an sulfatiertem Zirkonoxid betätigt [175-176]. An Lewis-Säuren wie ZnBr_2 können die höchsten Diastereoselektivitäten von > 90 % erzielt werden, jedoch sind diese unter gegebenen Reaktionsbedingungen löslich. Zeolith H-BEA präsentiert sich somit als optimaler heterogener Katalysator mit einer hohen Aktivität, einer nahezu quantitativen Bildung der Isopulegole sowie einer sehr hohen Diastereoselektivität von 69 % heraus und wurde somit in Kombination mit einem Metall in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal eingesetzt.

5.3 Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal, die über bifunktionale Metall/H-BEA Katalysatoren realisiert wurde. Nachdem verschiedene Metalle wie Gold, Silber, Palladium, Platin und Ruthenium getestet wurden, wurde der Einfluss der Zusammensetzung des Katalysators (Beladung und $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen), der Einfluss von Reaktionsbedingungen (Temperatur, Druck und Lösemittel) sowie der Einfluss von Präparationsbedingungen (Wahl des Präkursor und Reduktionstemperatur) an Ru/H-BEA-Katalysatoren untersucht. Ergänzend wurde die Kinetik der Reaktion modelliert. Es wurde erneut mit racemischem Citronellal gearbeitet, wodurch auch racemische Isopulegole sowie Menthole gebildet wurden.

5.3.1 Variation des Metalls

Zunächst soll auf den Einfluss verschiedener Metalle wie Gold, Silber, Palladium, Platin und Ruthenium eingegangen werden [177-179]. Bevor der Einfluss der Metalle auf die Reaktion diskutiert wird, werden als erstes die strukturellen Eigenschaften der Katalysatoren beschrieben.

Charakterisierung

Die Untersuchung der Katalysatoren über Röntgenbeugung erlaubt Rückschlüsse über die Kristallinität der Materialien. In Abbildung 31 sind Röntgenpulverdiffraktogramme von unterschiedlichen 2%/Metall(= Pd, Pt und Ru)/H-BEA-25 Katalysatoren dargestellt.

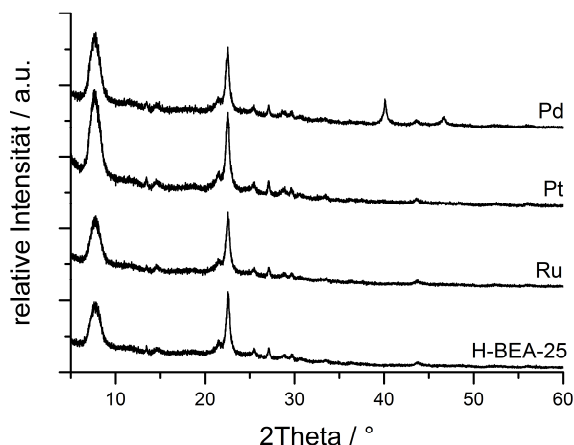


Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme von 2%Metall/H-BEA-25-Katalysatoren.

Im Röntgenpulverdiffraktogramm sind keinerlei Fremdreflexe zu erkennen. Die Diffraktogramme zeigen einen für diesen Zeolithen charakteristischen breiten Reflex im Bereich von 8° , welcher auf einen hohen Grad der Fehlordnung schließen lässt [180]. Mit Ausnahme des Pd/H-BEA-25-Katalysators werden ausschließlich Reflexe des Zeolithen gefunden. Dies weist auf eine hohe Dispersität der Metallpartikel hin. Zum anderen zeigen diese Messungen, dass die Kristallstruktur des Zeolithen nicht durch das Einbringen der unterschiedlichen Metalle beeinflusst wird. Diese Beobachtungen stehen in Einklang mit den Ergebnissen von *Negoi et al.* [181]. In Tabelle 11 sind die über Ar-Physisorption bestimmte spezifische Oberfläche, Poren- sowie Mikroporenvolumen, über temperaturprogrammierte Desorption von NH_3 bestimmte Anzahl saurer Zentren sowie über CO-Chemisorption bestimmte Dispersität und Partikelgröße der Metalle zusammengefasst.

Tabelle 11: Textur (Ar-Physisorption), Anzahl saurer Zentren (NH_3 -TPD) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) verschiedener 2wt%Metall/H-BEA-25-Katalysatoren.

Metall	Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{Pore}^* / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Mikropore}}$ / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	NH_3 -Aufnahme / mmol g^{-1}	Dispersität / %	Partikelgröße / nm
-	482	0,409	0,217	1,11	-	-
Palladium	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	9	12,4
Platin	k.A.	k.A.	k.A.	1,02	41	2,7
Ruthenium	492	0,386	0,216	0,81	90	1,4

*bis 15 nm

Ar-Physisorptionsmessungen zeigen keine Änderung der spezifischen Oberfläche nach der Imprägnierung mit Ruthenium, auch das Poren- bzw. Mikroporenvolumen bleibt konstant. Die Poren werden folglich nicht durch das Metall blockiert. Im Gegensatz dazu wurde eine Verringerung der BET-Oberfläche um bis zu 30 % an verschiedenen 3%Metall (Ir, Pd, Pt, Rh und Ru)/H-BEA [181], Ru/H-BEA [182] sowie an 15%Ni/Zr-BEA festgestellt [151]. Die über temperaturprogrammierte Desorption von NH_3 bestimmte Anzahl saurer Zentren der mit Metallen beladenen Zeolithen ist im Vergleich mit dem unbeladenen Zeolith deutlich reduziert ($1,11 \text{ mmol g}^{-1}$ vs. $1,02 \text{ mmol g}^{-1}$ bzw. $0,81 \text{ mmol g}^{-1}$). Dies lässt auf eine Bedeckung saurer Zentren durch die Metalle schließen. Des Weiteren unterscheidet sich die Anzahl saurer Zentren des mit Platin von der des mit Ruthenium beladenen Zeolithen deutlich. Der Platin-Katalysator wurde über eine organische $\text{Pt}(\text{acac})_2$ Lösung imprägniert, während der Ruthenium-Katalysator über eine wässrige $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ -Lösung hergestellt wurde. Da der Einsatz von wässrigen nitrathaltigen Lösungen von Ruthenium sowie Palladium im Ionenaustausch beschrieben ist [183-184], liegt auch hier die Vermutung eines partiellen Ionenaustausches zwischen den Protonen des Zeolithen und Ruthenium nahe. Damit ließe sich der Unterschied der Anzahl saurer Zentren des Platin- und Ruthenium-Katalysator erklären. Die Partikelgrößen der Metalle hingegen unterscheiden sich deutlich. Mit einem Durchmesser von 12,4 nm sind die Palladium-Partikel größer als die von Platin (2,7 nm) und Ruthenium (1,4 nm). Wegen der größeren Partikel sind vermutlich auch Palladium-Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm zu erkennen.

Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die Metallpartikel dispers auf dem Zeolithen verteilt sind, ohne jedoch die Kristall- sowie die Porenstruktur merklich zu beeinflussen.

Einfluss auf die Reaktion

Es wurden die oben beschriebenen Metalle Silber, Gold, Platin, Palladium und Ruthenium geträgert auf Zeolith H-BEA für die Cyclisierung und anschließende Hydrierung von Citronellal eingesetzt. Die Beladung betrug jeweils 2 wt%, das $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des H-BEA-Zeolithen betrug 25. An keinem der getesteten Katalysatoren wurde neoiso-Menthol detektiert. Beispielhaft sind in Abbildung 32 Konzentrations-Zeit-Verläufe der Umsetzung von Citronellal an Pt-sowie Ru/H-BEA-25-Katalysatoren dargestellt. Citronellal setzt sich binnen kurzer Zeit vollständig einerseits zu Isopulegolen und andererseits zu den Hydrierprodukten Dihydrocitronellal, Citronellol sowie 3,7-Dimethyl-1-octanol um. Die Isopulegol-Diastereomere stellen die Zwischenprodukte der Umwandlung von Citronellal dar und werden daher im weiteren Verlauf zu den unterschiedlichen Menthol-Diastereomeren hydriert. Darüber hinaus werden Isopulegole und Menthole weiter zu p-Menthadienen, p-Menthenen und p-Menthanen abgebaut bzw. weiter hydriert. Ein Vergleich der Katalysatoren bei gleichem Umsatz ist aufgrund der schnellen Abreaktion sowie der vorliegenden Folgereaktion nicht sinnvoll. Hingegen bietet sich ein Vergleich der zum Zeitpunkt der vollständigen Umsetzung der Isopulegole bzw. bei maximaler Selektivität zu den Mentholen an. Dieser Punkt ist zusätzlich in Abbildung 32 markiert.

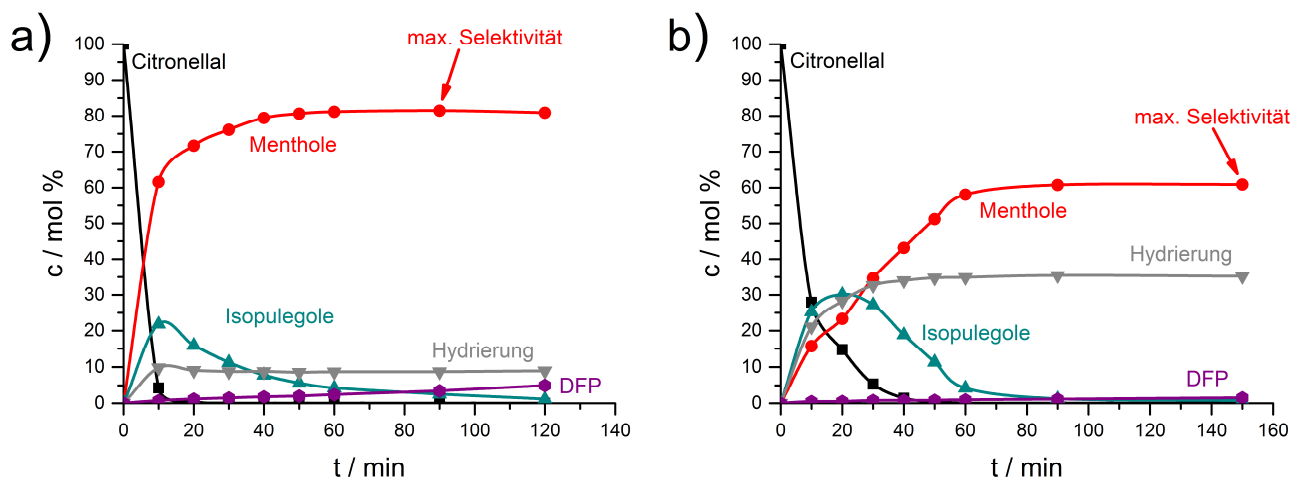


Abbildung 32: Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukten im Verlauf der Zeit an a) 2%Pt/H-BEA-25 sowie b) 2%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Metall/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

In Abbildung 33 ist daher die Produktzusammensetzung zu diesem Zeitpunkt zusammen mit der Aktivität und Diastereoselektivität x_{MT} der Katalysatoren dargestellt. An den Ag und Au/H-BEA-25-Katalysatoren kann Citronellal zwar vollständig zu Isopulegolen umgesetzt werden, eine Hydrierung von Isopulegol findet aber nur sehr langsam statt. Somit kann nach jeweils 5 h Reaktionszeit lediglich eine Menthol-Selektivität von 22 % bzw. 29 % erzielt werden^{iv}.

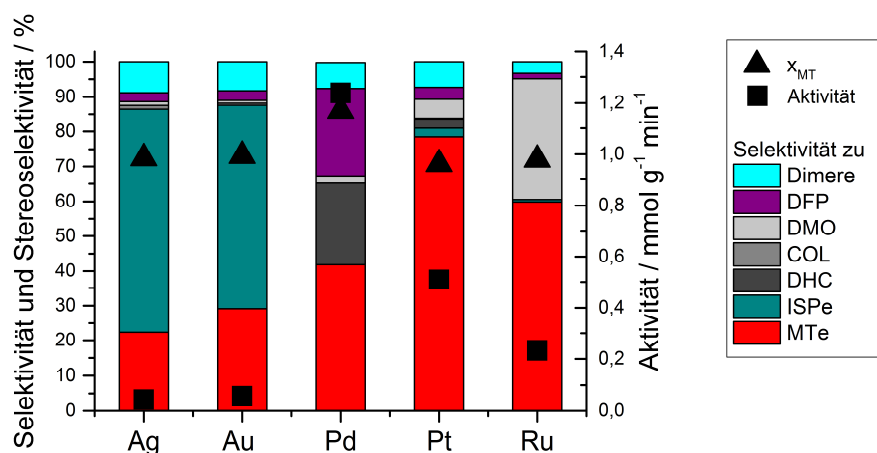


Abbildung 33: Produktzusammensetzung sowie Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an Metall/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator (2 wt% Metall); 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Diese Ergebnisse stehen mit denen von *Negoi et al.* [181] im Einklang. Hier wurde an einem 4%Au/H-BEA-Katalysator eine maximale Selektivität von 31 % erreicht. Die höchste Aktivität wird an Pd/H-BEA-25 erzielt, weiter ergibt sich folgende Reihenfolge für die Aktivitäten: Pd \gg Pt > Ru > Ag \approx Au. Die

^{iv} Auch durch Verwendung eines anderen Präkursors (AuCl₃ anstelle HAuCl₄) oder einer anderen Präparationsmethode (Fällung mittels Harnstoff) sowie Erhöhung der Metallbeladung bei Ag/H-BEA-25 war eine Hydrieraktivität zu Mentholen nicht zu beobachten [179].

herausragende Aktivität von Palladium wurde ebenfalls von *Mäki-Arvela et al.* [26] an verschiedenen Metall/MCM-41-Katalysatoren in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citral und von *Singh et al.* [35] an Metall/SiO₂-Katalysatoren in der Citralhydrierung festgestellt. An Palladium als Aktivmetall werden die Menthole mit einer Selektivität von 40 % gebildet, während Hydrierprodukte von Citronellal, hauptsächlich Dihydrocitronellal, sowie Defunktionalisierungsprodukte mit einer Selektivität von jeweils 25 % gebildet werden. *Neațu et al.* [97] konnten mit einem 3%Pd/H-BEA-Katalysator bei 80 °C und 15 bar H₂ eine Menthol-Selektivität von 30 % erzielen. 3,7-Dimethyl-1-octanol wurde mit einer Selektivität von 70 % gebildet. Mit Ru und Pt/H-BEA-25-Katalysatoren wird Citronellal selektiv cyclisiert und dann zu den Mentholen hydriert. Eine Defunktionalisierung findet nur zu geringen Teilen statt. An Pt/H-BEA-25 kann eine Menthol-Selektivität von 78 % erreicht werden, während an Ruthenium Menthol mit einer Selektivität von 60 % gebildet wird. Die Hydrierprodukte von Citronellal bilden den größten Teil der Nebenprodukte an Ruthenium, während an Platin Hydrierprodukte, Dimere sowie Defunktionalisierungsprodukte etwa zu gleichen Teilen gebildet werden. Eine Selektivität zu den Mentholen von 20 % sowie zu den Isopulegolen von 18 % wurde von *Neațu et al.* [97] an einem 3%Ru/H-BEA-Katalysator bei 80 °C und 15 bar H₂ erzielt. An Pt/H-BEA-Katalysatoren wurde ebenfalls von *Neațu et al.* [97] (3%Pt/H-BEA; 80 °C; 15 bar; Cyclohexan) eine Menthol-Selektivität von 56 % sowie von *Mertens et al.* [153] (2%Pt/H-BEA 80 °C; 20 bar; Cyclohexan) eine Selektivität von 72 % erreicht. Die Unterschiede in der Produktzusammensetzung können auf die verschiedenen Reaktionsbedingungen zurückgeführt werden. Wie in nachfolgenden Kapiteln beschrieben wird, beeinflussen Druck, Temperatur und Beladung die Produktzusammensetzung deutlich. Allerdings wurde weder von *Mertens et al.* [153] noch von *Neațu et al.* [97] eine Dimerisierung oder eine Defunktionalisierung beschrieben. Eine Metallsensitivität der Hydrierung von Citronellal, wie in Kapitel 2.2.2 beschrieben, wird bestätigt. Während an Ruthenium die C=O-Bindung hydriert wird, wird an Platin und Palladium vorwiegend die C=C-Bindung hydriert [34]. Somit entsteht an Ruthenium Citronellol und an Palladium und Platin Dihydrocitronellal. Beides wird im Laufe der Reaktion zu 3,7-Dimethyl-1-octanol umgewandelt. Des Weiteren fällt im Vergleich zu Platin und Palladium der erhöhte Anteil an Hydrierprodukten an Ru/H-BEA auf. Wie in Tabelle 11 gezeigt, weist dieser Katalysator eine deutlich geringere Anzahl saurer Zentren auf, was die Hydrierung von Citronellal der Cyclisierung bevorzugt. An allen Metallen findet die Defunktionalisierung ausgehend von den Isopulegolen bzw. Mentholen aus statt. Während Palladium neben der Hydrierung von C=C, C=O sowie C≡N-Bindungen auch für die Hydrogenolyse verwendet wird, werden C-O und C≡N-Bindungen an Ruthenium und Platin nicht gespalten [34]. Somit ist der hohe Anteil der Defunktionalisierungsprodukte an Palladium nicht überraschend. Wie in Kapitel 2.5 beschrieben ist neo-Menthol aufgrund zweier Substituenten in äquatorialer Stellung das thermodynamisch instabilste Diastereomer und wird bevorzugt defunktionalisiert. Somit bleibt, wie in Abbildung 34a zu erkennen, das Verhältnis von neo-Menthol zu Menthol zunächst konstant. Eine Umwandlung zwischen den Diastereomeren findet, wie schon von

Mäki-Arvela *et al.* [87] beschrieben, nicht statt. Eine verstärkte Defunktionalisierung tritt erst nach vollständigem Abbau der Isopulegole ein. Die Diastereoselektivität beträgt an Ag, Au, Pt und Ru/H-BEA-Katalysatoren etwa 70 % und stimmt somit mit der an unbeladenem H-BEA überein (Kapitel 5.2). An Pd/H-BEA hingegen beträgt die Diastereoselektivität 87 %, was auf den verstärkten Abbau von neo-Menthol zurückzuführen ist. Die Diastereoselektivität im Laufe der Reaktion ist in Abbildung 34b dargestellt. Über GC-MS-Analysen konnte die erwartete bevorzugte Bildung von p-Menth-3-en bestätigt werden, was den in Kapitel 2.5 postulierten Mechanismus bestätigt. Die zunächst an allen Metallen entstandenen p-Menthene werden im weiteren Verlauf zu p-Menthanen hydriert.

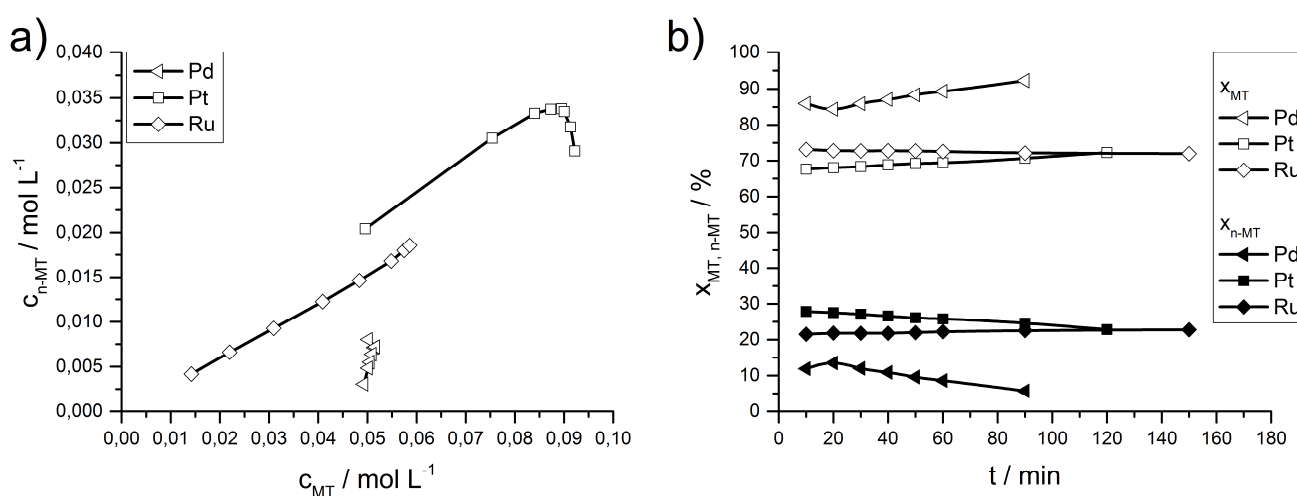


Abbildung 34: a) Konzentration von neo-Menthol in Abhängigkeit der Konzentration von Menthol und b) Diastereoselektivität zu Menthol und neo-Menthol im Verlauf der Reaktion an Pd, Pt und Ru/H-BEA-25-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator (2 wt% Metall); 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

An Ag und Au/H-BEA-Katalysatoren werden die entstandenen Isopulegole nur langsam zu Mentholen hydriert, während an Pd/H-BEA die Defunktionalisierung überwiegt. Somit sind nur Pt und Ru/H-BEA-Katalysatoren mit Selektivitäten von > 60 % in der Lage Menthol in einer Eintopf-Synthese aus Citronellal herzustellen. In früheren Studien an Ru/H-BEA-Katalysatoren überwog die Hydrierung von Citronellal, wodurch lediglich eine Menthol-Selektivität von 20 % erreicht wurde [97]. In dieser Arbeit kann dementsprechend erstmals die Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an Ru/H-BEA-Katalysatoren realisiert werden. Somit liegt der weitere Fokus der vorliegenden Arbeit auf diesen Katalysatoren. Zunächst soll auf den Einfluss der Zusammensetzung des Katalysators eingegangen werden bevor auf den Einfluss von Reaktionsparametern, Präparationsbedingungen sowie die Kinetik eingegangen wird.

5.3.2 Die Rolle der Zusammensetzung des Ru/H-BEA-Katalysators

Es wurden Katalysatoren mit unterschiedlicher Ru Beladung (1 wt%, 2 wt% und 4 wt%) sowie mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen (25, 35 und 150) präpariert und im Anschluss in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal getestet.

Charakterisierung

Bevor auf die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren eingegangen wird, sollen zunächst die Charakteristika der Katalysatoren beleuchtet werden. In Abbildung 35 sind zum einen Röntgenpulverdiffraktogramme sowie Pyridin-DRIFT-Spektren der unterschiedlichen Zeolithe im unbeladenen Zustand dargestellt. Im Röntgenpulverdiffraktogramm sind abermals keinerlei Fremdreflexe zu erkennen. Wie bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben, zeigen die Diffraktogramme einen für diesen Zeolithen charakteristischen breiten Reflex im Bereich von 8° , welcher auf einen hohen Grad der Fehlordnung schließen lässt [180]. Über die Adsorption von Pyridin lassen sich Rückschlüsse auf die Art der sauren Zentren der Zeolithe ziehen. Die mit Pyridin beladene Zeolithe zeigen in DRIFT-Spektren die für Zeolithe typischen Banden [87, 132]. Über Wasserstoffbrücken gebundenes Pyridin verursacht Banden bei 1445 cm^{-1} sowie 1596 cm^{-1} , während an Brønstedt-sauren Zentren gebundenes Pyridin die Banden bei 1546 cm^{-1} sowie bei 1639 cm^{-1} verursacht. Die Banden bei 1623 cm^{-1} sowie 1455 cm^{-1} sind stark Lewis-sauer gebundenem Pyridin, die Bande bei 1575 cm^{-1} schwach Lewis-sauer gebundenem Pyridin zuzuordnen, während sowohl an Lewis-als auch an Brønstedt sauren Zentren gebundenes Pyridin die Bande bei 1492 cm^{-1} verursacht [132, 185]. Je höher das $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis ist, desto höher der Anteil der Lewis-sauren Zentren. Diese Ergebnisse stehen im Einklang mit den Ergebnissen von Wang *et al.* [130] sowie Miyamoto *et al.* [131].

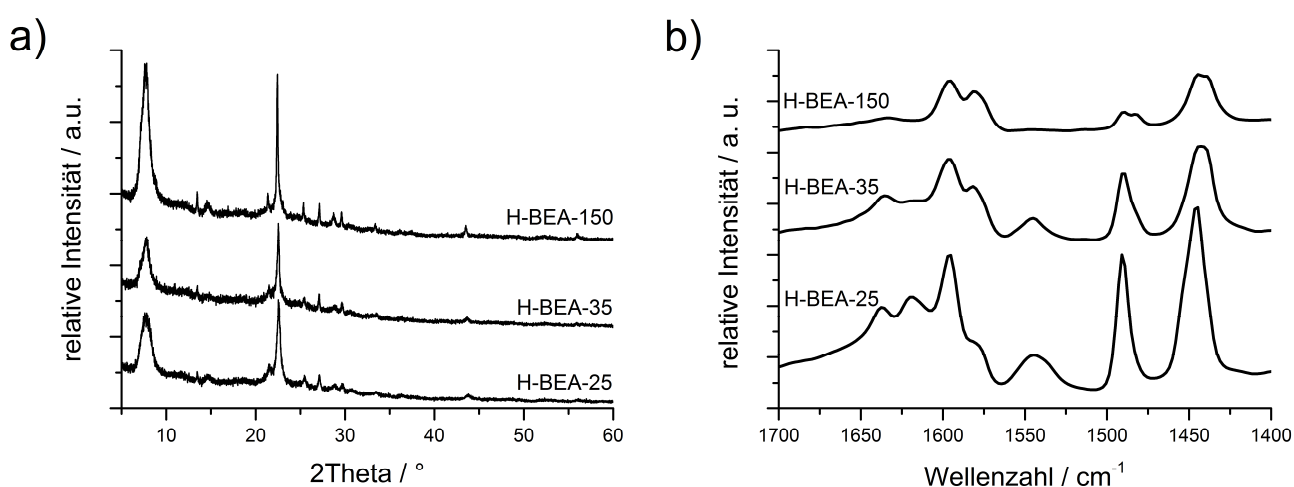


Abbildung 35: a) Röntgenpulverdiffraktogramme der H-BEA-Zeolithe mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis sowie b) Pyridin-DRIFT-Spektren von H-BEA-Zeolithen mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis.

DRIFT-Spektren von Pyridin beladenen Ru/H-BEA-Katalysatoren unterschiedlicher Beladung sowie unterschiedlichem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis sind in Abbildung 36 dargestellt. Während die Spektren von H-BEA-150 sowie 2%Ru/H-BEA-150 nahezu identisch sind, ist eine Bande bei 1623 cm⁻¹, die von Lewis-sauer gebundenem Pyridin verursacht wird, bei mit Ruthenium beladenem H-BEA-25 nicht mehr vorhanden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass diese Zentren von Ruthenium belegt werden. Der Anteil der Beladung (1 wt% vs. 2 wt%) beeinflusst die Spektren allerdings nicht.

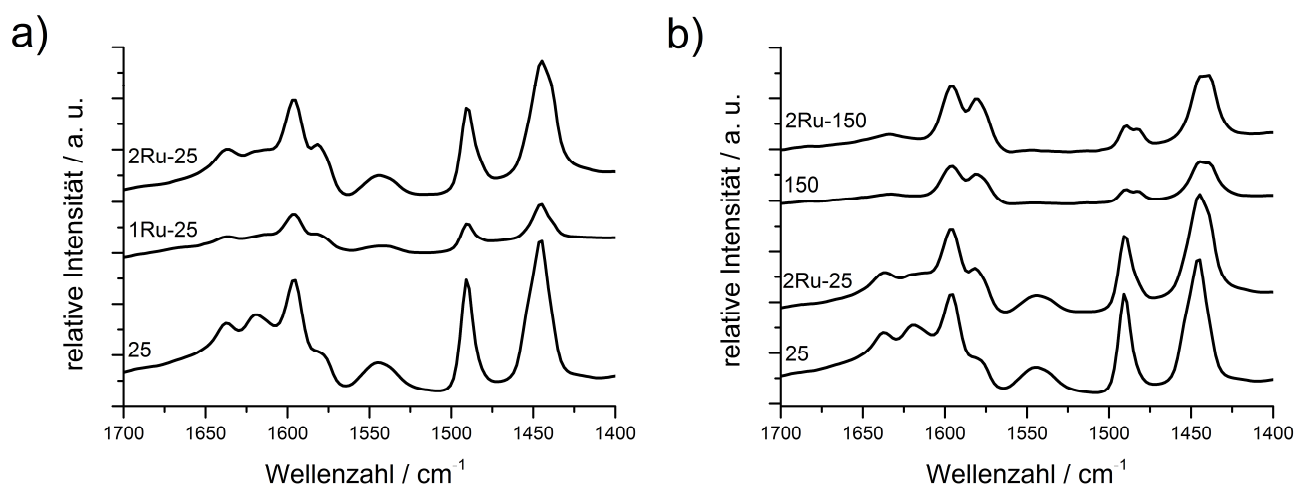


Abbildung 36: Pyridin-DRIFT-Spektren von a) Ru/H-BEA-25 mit unterschiedlicher Beladung sowie b) von 2%Ru/H-BEA mit unterschiedlichem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis.

Die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen sowie vor allem die Partikelgröße des Rutheniums zeigen hingegen deutliche Abhängigkeiten vom SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis sowie von der Beladung. Dies wird in Tabelle 12 zusammengefasst. Wie bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben, verringert sich die spezifische Oberfläche mit der Beladung von Ruthenium nicht. Die Partikelgröße nimmt erwartungsgemäß mit der Beladung zu. Die Partikel des 4%Ru/H-BEA-25-Katalysators sind beispielsweise mit 2,7 nm deutlich größer als die des 2%Ru/H-BEA-25-Katalysators mit 1,4 nm sowie des 1%Ru/H-BEA-25-Katalysators mit 1,0 nm. Überdies zeigen die Partikel eine Abhängigkeit vom SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis des Zeolithen. Für alle drei Beladungen sind die Partikel an H-BEA-25 am kleinsten, gefolgt von H-BEA-35 und H-BEA-150. Dieser Trend wurde ebenfalls von *Lashdaf et al.* [182] beschrieben. Mögliche Ursachen dieses Phänomens sind in der Natur des Zeolithen zu finden. Zum einen kann eine höhere Konzentration an Protonen an Zeolithen mit hohem Aluminiumanteil einen Ionenaustausch, wie in Kapitel 5.3.1 beschrieben, begünstigen, was zu kleineren Partikeln führt. Zum anderen kann die veränderte Hydrophilie der Zeolithe, wie in Kapitel 2.6 beschrieben, zu einer besseren Benetzung des Zeolithen mit Präkursor-Lösung und somit zu kleineren Partikeln führen. Diese Fragestellung war jedoch nicht Aufgabe der vorliegenden Arbeit.

Tabelle 12: Textur (Ar-Physisorption), Anzahl saurer Zentren (NH₃-TPD) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) von Ru/H-BEA-Katalysatoren in Abhängigkeit der Beladung sowie des SiO₂:Al₂O₃-Verhältnisses.

Katalysator	Oberfläche / m ² g ⁻¹	V _{Pore} [*] / cm ³ g ⁻¹	V _{Mikropore} / cm ³ g ⁻¹	Dispersität / %	Partikelgröße / nm
H-BEA-25	482	0,409	0,217	-	-
1%Ru/H-BEA-25	478	0,400	0,209	124 ^v	1,0
2%Ru/H-BEA-25	492	0,386	0,216	90	1,4
4%Ru/H-BEA-25	k.A.	k.A.	k.A.	47	2,7
H-BEA-35	k.A.	k.A.	k.A.	-	-
1%Ru/H-BEA-35	k.A.	k.A.	k.A.	90	1,4
2%Ru/H-BEA-35	k.A.	k.A.	k.A.	66	2,0
4%Ru/H-BEA-35	k.A.	k.A.	k.A.	34	3,7
H-BEA-150	548	0,380	0,243	-	-
1%Ru/H-BEA-150	k.A.	k.A.	k.A.	60	2,1
2%Ru/H-BEA-150	558	0,395	0,256	54	2,4
4%Ru/H-BEA-150	k.A.	k.A.	k.A.	12	11,1

* bis 15 nm

Die Größe der Ruthenium-Partikel wurde über TEM-Aufnahmen bestätigt, wie Abbildung 37 gezeigt.

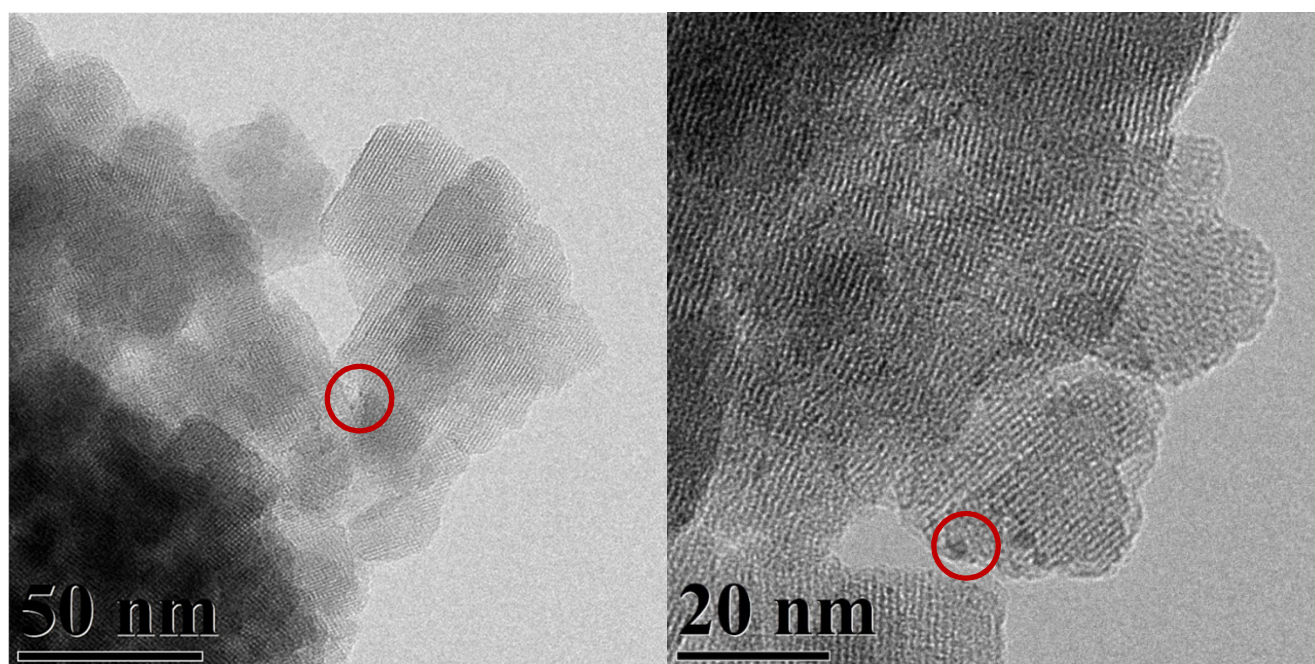


Abbildung 37: Exemplarische TEM-Aufnahmen eines 1%Ru/H-BEA-25-Katalysators.

^v Die maximale Dispersität beträgt 100 % (siehe Kapitel 4.2.5), höhere Werte sind theoretisch nicht möglich und verdeutlichen die Grenzen des Modells. Bei sehr kleinen Partikeln nimmt der Anteil von Ecken- und Kantenatomen zu, was zu höheren stöchiometrischen Verhältnissen als die angenommene 1: 1 Adsorption von CO auf Ruthenium führen kann. Des Weiteren wird im Modell von kubisch angeordneten Partikeln ausgegangen [158].

Um die Wechselwirkung des Rutheniums mit dem Zeolithen näher zu untersuchen, wurden temperaturprogrammierte Reduktionen der Katalysatoren durchgeführt. Abbildung 38 zeigt TPR-Profile von 1%, 2% und 4%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren sowie von 2%Ru/H-BEA-Katalysatoren mit unterschiedlichem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis.

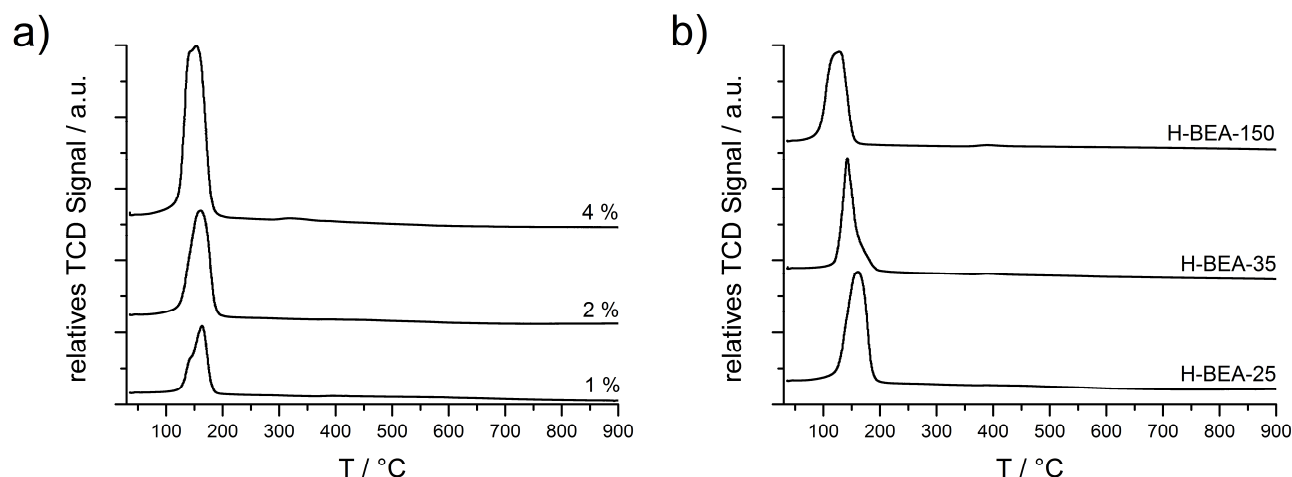


Abbildung 38: TPR-Profil Ru/H-BEA-Katalysatoren (Präkursor: RuNO(NO₃)₃ in Abhängigkeit a) der Beladung von Ru/H-BEA-25 und b) des SiO₂:Al₂O₃-Verhältnisses von 2%Ru/H-BEA.

Während die Beladung kaum Einfluss auf die Reduzierbarkeit hat, zeigen die Katalysatoren deutliche Abhängigkeiten vom SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis. In der Literatur wird von einer Reduktion von RuO₂ im Temperaturbereich von 160 °C bis 200 °C berichtet [186-188]. Der Reduktionspeak verschiebt sich mit steigender Beladung leicht von 168 °C (1%) auf 158 °C (4 %), was auf die veränderte Partikelgröße und/oder Morphologie zurückgeführt werden kann. Je höher der Silicium Anteil des Zeolithen, desto früher setzt die Reduktion ein. Bei einem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis von 25 liegt das Maximum des Reduktionspeaks bei 160 °C, bei einem Verhältnis von 150 hingegen schon bei 123 °C. Ruthenium zeigt ein vom Träger abhängiges Reduktionsverhalten, die Reduktion von Ruthenium auf SiO₂ setzt früher ein als auf Al₂O₃ [187]. Somit ist die früher einsetzende Reduktion des Katalysators mit einem hohen SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis auf den höheren Siliciumanteil zurückzuführen. Aber auch an Ru/H-BEA wurde bereits eine Abhängigkeit des Reduktionsverhaltens vom SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis beschrieben [182]. Die Autoren vermuteten unter anderem die Bildung einer zweiten, mit dem Zeolithen wechselwirkenden RuO_x-Z-Phase, welche besonders bei Zeolithen mit einer hohen Anzahl saurer Zentren stark ausgeprägt ist und somit das Reduktionsverhalten beeinflusst. Um Auskunft über den Oxidationszustand und somit über die Wechselwirkung zwischen dem Zeolithen und dem Ruthenium zu erhalten, wurden Röntgenphotoelektronenspektroskopische Messungen durchgeführt. Die Spektren der Ru 3d - Komponenten von 1%Ru/H-BEA mit einem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis von 25 und 150 sind in Abbildung 39 dargestellt.

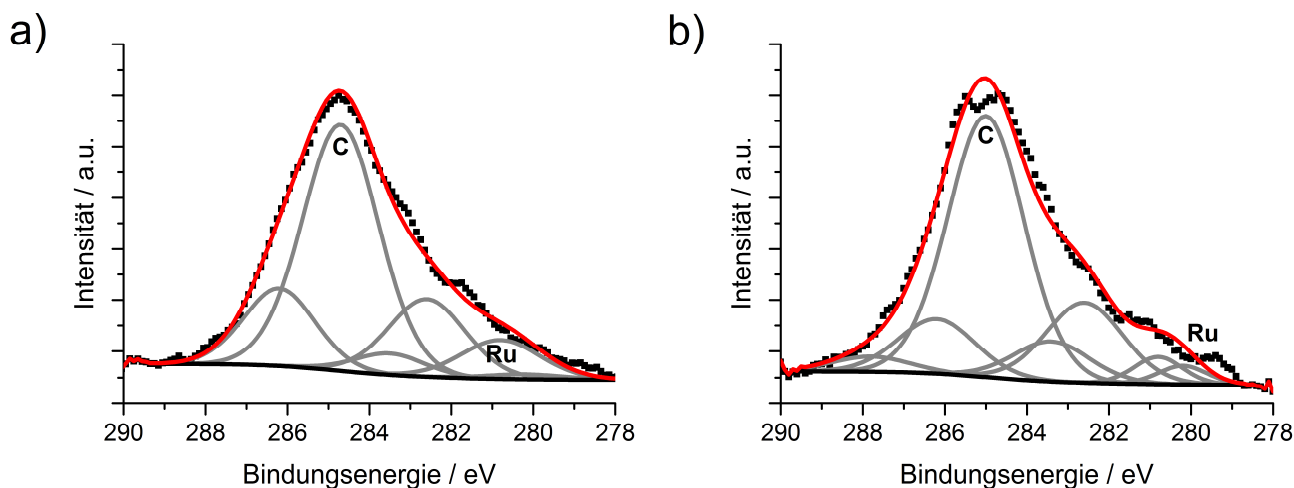


Abbildung 39: Röntgenphotoelektronenspektren der Ru 3d- und C-1s-Komponenten von Ru/H-BEA (Präkursor: $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ von a) 1%Ru/H-BEA-25 sowie b) 1%Ru/H-BEA-150.

Erschwert wird die Auswertung jedoch durch eine Überlagerung der Ruthenium-3d-Komponenten durch die Kohlenstoff-1s-Komponente. Das Signal bei 284 eV lässt sich dem Valenzzustand C 1s zuordnen. Die weiteren Signale zwischen 280 eV und 283 eV könnten verschiedenem kationischem (281 eV – 283 eV) sowie metallischem Ruthenium (280,1 eV) zuzuordnen sein [189]. Außerdem kann eine statische Aufladung des Zeolithen zu Schultern im Spektrum führen, was die Auswertung weiter erschwert. Somit kann die Existenz von nicht vollständig reduziertem Ruthenium nicht ausgeschlossen werden, eine Quantifizierung ist jedoch nicht möglich. Dessen ungeachtet sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Zusammenfassend kann man von dispersen Metallpartikeln auf dem Zeolithen ausgehen. Weder die Kristallstruktur noch die Art der sauren Zentren wird durch die Beladung mit Ruthenium beeinflusst.

Einfluss auf die Reaktion

Die oben vorgestellten Ru/H-BEA Katalysatoren mit Beladungen von 1 wt%, 2 wt% und 4 wt% sowie $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnissen von 25, 35 und 150 wurden in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal eingesetzt. Abbildung 40 stellt die maximalen Selektivitäten zu den Mentholen sowie zu den Hydrierprodukten (hauptsächlich Citronellol und 3,7-Dimethyl-1-octanol) graphisch dar. Die Verteilung der Menthol-Diastereomere zeigt keine Abhängigkeit, weder von der Beladung noch vom $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis, sie liegt bei allen Katalysatoren zwischen 67 % und 73 % und wird vorerst nicht weiter besprochen. Wie erwartet wird an Katalysatoren mit hoher Beladung ein großer Anteil des Citronellals hydriert, wodurch die Selektivität zu den Mentholen abnimmt. Beispielsweise werden an 1%Ru/H-BEA-25 77 % Menthole gebildet, bei einer Beladung von 4 % nur 37 %. Ähnliche Effekte der Beladung wurden an Pt/H-BEA-Katalysatoren beschrieben, Ir/H-BEA-Katalysatoren zeigten ein anderes Verhalten [97, 153]. Bei letzterem konnte mit einem 3%Ir/H-BEA-Katalysator die maximale Selektivität erzielt

werden. Die Autoren vermuteten die Existenz partiell oxidierten Iridium-Partikeln, die ebenfalls die Cyclisierung katalysieren [97].

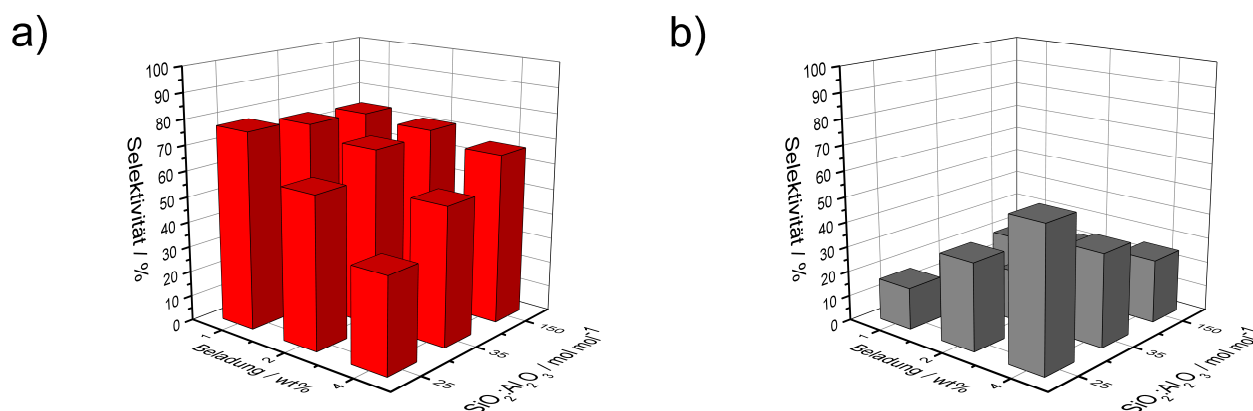


Abbildung 40: Einfluss der Beladung sowie des $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses auf a) die Selektivitäten zu den Mentholen und b) Hydrierprodukten in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Die Selektivität zu den Mentholen steigt dagegen auch mit steigendem Siliciumanteil des Zeolithen. Während an 2%Ru/H-BEA-25 eine Menthol-Selektivität von lediglich 60 % erreicht wird, werden an 2%Ru/H-BEA-150 schon 71 % Menthole gebildet. Analog hierzu werden an H-BEA-25-Katalysatoren deutlich höhere Anteile des Citronellal hydriert. Wie anhand der Pyridin-DRIFT-Spektren in Abbildung 35 zu erkennen ist, nimmt erwartungsgemäß [130-131] der Anteil Lewis-saurer Zentren mit steigendem $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis zu. Damit begünstigt ein hoher Anteil Lewis-saurer Zentren die Cyclisierung von Citronellal wodurch hohe Selektivitäten zu Mentholen erreicht werden. Dadurch wird der in Kapitel 2.5 von *Chuah et al.* [88] bzw. *Trasarti et al.* [118-119] postulierte Mechanismus bestätigt. Auch die Hydrierung von Zimtaldehyd an Ru/H-BEA zeigte eindeutige Abhängigkeiten vom $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis [182]. Je niedriger das $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis und somit je höher die Anzahl Brønstedt-sauer Zentren, desto höher der Anteil der am Zeolithen stattfindenden Acetalisierung mit dem Lösemittel 2-Propanol. Die Aktivität der Katalysatoren nimmt hingegen mit zunehmendem $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis sowie mit steigender Beladung zu, sodass die maximale Selektivität zu den Mentholen an Ru/H-BEA-150 bei einer Beladung von 4 wt% bereits nach 20 min, bei 2 wt% nach 1 h sowie bei 1 wt% erst nach 150 min erreicht wird. Die Aktivitäten der unterschiedlichen Katalysatoren sind in Abbildung 41 dargestellt. Ein möglicher, die Aktivität beeinflussender Faktor ist die spezifische Oberfläche des Zeolithen. Von *Milone et al.* [190] konnten an Ru/ SiO_2 , welches mit HCl-Lösung imprägniert wurde, zeigen, dass die Aktivität der Cyclisierung mit steigender spezifischer Oberfläche anstieg, während die Aktivität der Hydrierung (bei gleicher Beladung) konstant blieben. Da jedoch, wie in Tabelle 2 dargestellt, die spezifische Oberfläche der Zeolithe in der folgenden Reihenfolge H-BEA-25 < H-BEA-150 < H-BEA-35 steigt, kann ein

verstärkter Einfluss der spezifischen Oberfläche ausgeschlossen werden. Die Anzahl saurer Zentren, die mit abnehmendem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis steigt [130-131], spielt ebenso nur eine untergeordnete Rolle.

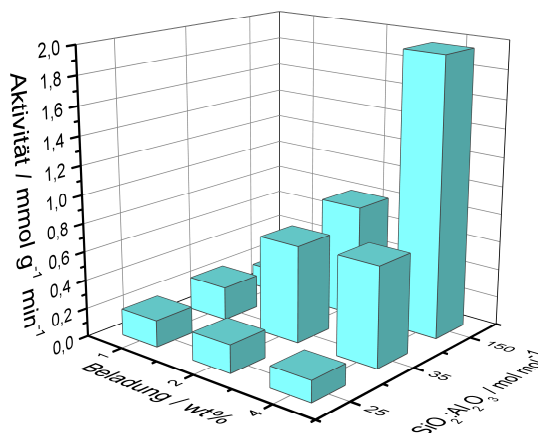


Abbildung 41: Abhängigkeit der Aktivität von Ru/H-BEA-Katalysatoren von Beladung und $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Wie bereits beschrieben, läuft die Cyclisierung von Citronellal bevorzugt an Katalysatoren mit einer Kombination aus stark Lewis- und schwach Brønstedt-sauren Zentren, die verstärkt an Zeolithen mit hohem Siliciumanteil vorhanden sind, ab. Die Cyclisierung von Citronellal wird beschleunigt, was den Anteil der Hydrierprodukte zugunsten der Isopulegone und Menthole deutlich verringert. Jedoch wird nicht nur das Verhältnis der Cyclisierung und Hydrierung von Citronellal durch das $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis beeinflusst, auch die Defunktionalisierung der Menthole zeigt hier starke Abhängigkeiten. Während an Zeolithen mit hohem Aluminiumanteil nur eine geringfügige Defunktionalisierung auftritt, werden an den siliciumreichen Zeolithen die Menthole verstärkt abgebaut. Beispielfhaft ist dazu in Abbildung 42 die Selektivität zu den Mentholen im Laufe der Zeit an 2%Ru/H-BEA-Katalysatoren mit unterschiedlichem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis dargestellt. Bei H-BEA-35 und H-BEA-150 wird ein Maximum in der Selektivität zu den Mentholen durchlaufen, während bei H-BEA-25 die Selektivität nach Erreichen des Maximums konstant bleibt. Wie bereits in Kapitel 5.3.1 beschrieben, wird verstärkt neo-Menthol defunktionalisiert. Dadurch steigt der Anteil der Defunktionalisierungsprodukte nach Durchlaufen der maximalen Menthol-Selektivität deutlich stärker als im weiteren Verlauf. Für die verstärkte Defunktionalisierung an siliciumreichen Zeolithen sind unterschiedliche Ursachen denkbar. Neben der Natur der sauren Zentren wird auch die Größe der Ruthenium-Partikel von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen beeinflusst. Wie in Tabelle 12 dargestellt, steigt die Partikelgröße mit dem Siliciumanteil. Daher kann die verstärkte Defunktionalisierung an Katalysatoren mit hohem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis auf eine Struktursensitivität hinweisen. Miyazawa *et al.* [191-192] beschrieben ebenfalls eine bevorzugte Zersetzung von Glycerol an größeren Ruthenium-Partikeln.

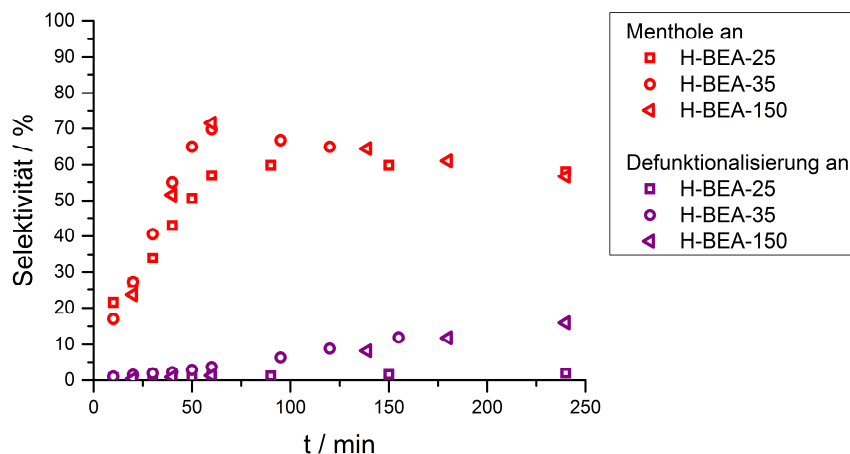


Abbildung 42: Selektivitäten zu den Mentholen und Defunktionalisierungsprodukten an 2%Ru/H-BEA-Katalysatoren in Abhängigkeit des $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Eine weitere Ursache für die bevorzugte Defunktionalisierung an Katalysatoren mit hohem $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis kann der höhere Anteil an Lewis-sauren Zentren sein (Abbildung 35). Die Bifunktionalität des Katalysators erschwert allerdings eine eindeutige Klärung dieses Phänomens.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass mit zunehmender Beladung erwartungsgemäß der Anteil der Hydrierprodukte sowie die Aktivität des Katalysators steigt. Mit steigendem Siliciumanteil des Zeolithen steigt ebenso die Aktivität, jedoch auch der Anteil der Defunktionalisierung. Für die folgenden Untersuchungen des Einflusses von Druck und Temperatur bietet somit eine Beladung von 2 wt% sowie ein $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 150 einen Kompromiss aus hoher Aktivität und Selektivität.

5.3.3 Variation der Reaktionsbedingungen

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss verschiedener Reaktionsparameter wie Temperatur, Druck und Lösemittel untersucht. Verwendet wurde die ein 2%Ru/H-BEA-150-Katalysator.

Einfluss der Temperatur

Der Einfluss der Temperatur wurde an 2%Ru/H-BEA-150 bei einem Druck von 25 bar untersucht, gewählt wurden Temperaturen von 60 °C, 80 °C, 100 °C und 120 °C. In Abbildung 43 ist der Umsatz an Citronellal sowie der Konzentrations-Verlauf der Menthole bei den verschiedenen Reaktionstemperaturen dargestellt. Der Umsatz an Citronellal ist stark von der Reaktionstemperatur abhängig. Bei einer Temperatur von 60 °C wird nach 140 min ein Vollumsatz erreicht, während bei Temperaturen von 100 °C und 120 °C bereits nach 40 min ein Vollumsatz erreicht wird. Darüber hinaus zeigt auch die maximale Selektivität zu den Mentholen eine deutliche Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Während bei 60 °C die maximale Selektivität von 33 % nach 180 min erreicht wird, ist dieser Punkt bei 120 °C bereits nach 40 min erreicht.

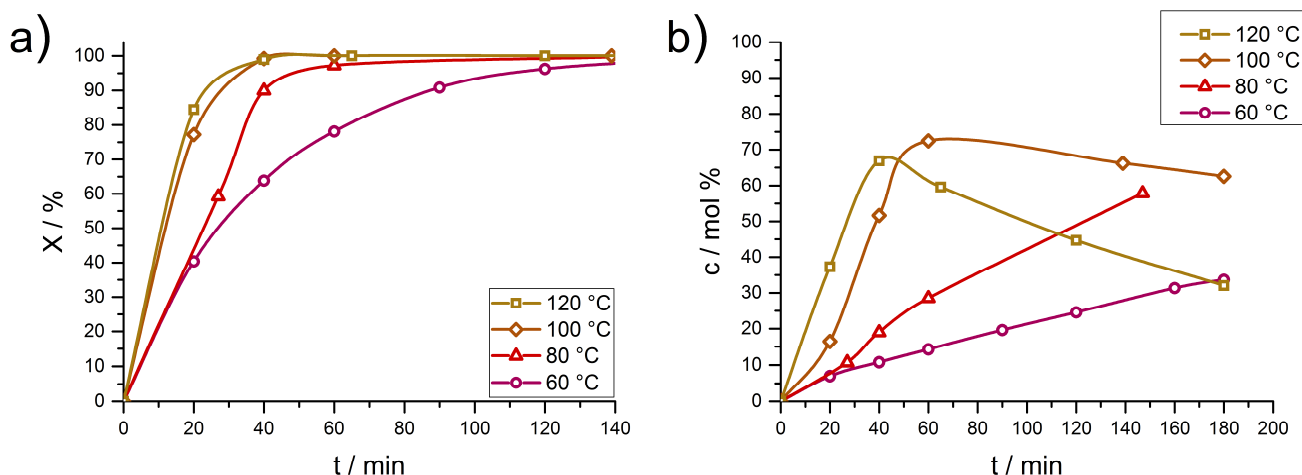


Abbildung 43: Einfluss der Reaktionstemperatur auf a) den Umsatz an Citronellal sowie b) Konzentration der Menthole an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 60 °C – 120 °C; 25 bar.

Abbildung 44 fasst die Produktzusammensetzung, die Aktivitäten sowie Diastereoselektivitäten zum Zeitpunkt maximaler Menthol-Selektivität in Abhängigkeit der Temperatur zusammen. Während bei 60 °C der Anteil der Hydrierprodukte des Citronellals bei knapp 57 % liegt, liegt er bei 100 °C bei nur 22 % und bei 120 °C bei lediglich 16 %. Die verlangsamte Cyclisierung bei niedrigeren Temperaturen hat eine Hydrierung des Citronellals zu Citronellol und weiter zu 3,7-Dimethyloctan-1-ol zur Folge. Diese Ergebnisse stimmen mit den an Pt/H-BEA sowie Ir/H-BEA-Katalysatoren überein und weisen auf eine höhere Aktivierungsenergie der Cyclisierung hin [97, 153]. Dieser Zusammenhang wird in Kapitel 5.3.5, der Untersuchung der Kinetik, näher beleuchtet.

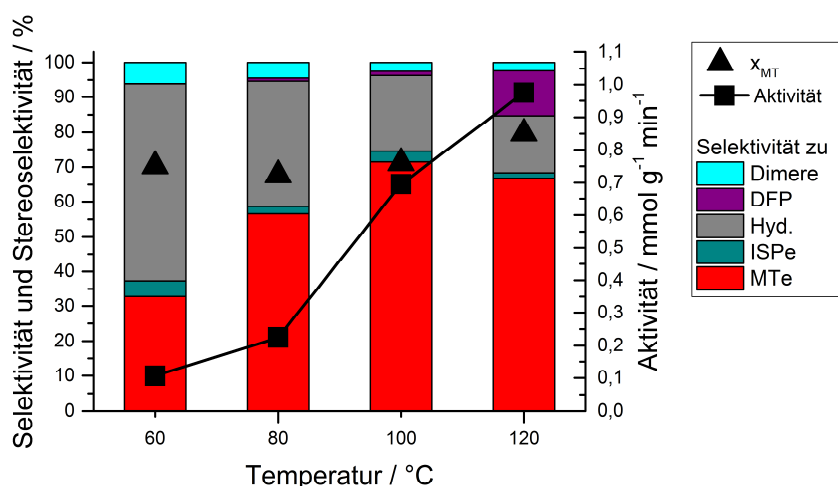


Abbildung 44: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 60 °C – 120 °C; 25 bar.

Wie bereits beschrieben, steigt Aktivität mit der Temperatur. Die Defunktionalisierung spielt bei Temperaturen von < 100 °C nur eine untergeordnete Rolle. Bei 60 °C wird Menthol nicht

defunktionalisiert, während sich bei 100 °C schon 2 % Defunktionalisierungsprodukte bilden. Bei 120 °C spielt die Defunktionalisierung hingegen eine große Rolle, es bilden sich bereits 13 % Defunktionalisierungsprodukte. Die in Kapitel 5.3.1 beschriebene verstärkte Defunktionalisierung von neo-Menthol führt bei einer Reaktionstemperatur von 120 °C zu einer hohen Diastereoselektivität von 80 % verglichen mit Diastereoselektivitäten von 70 % bei niedrigeren Temperaturen. Bei dieser Temperatur wird jedoch nicht ausschließlich neo-Menthol defunktionalisiert, auch Menthol und iso-Menthol werden im Laufe der Reaktion abgebaut. Es kann vermutet werden, dass hohe Temperaturen die in Kapitel 2.7 beschriebene Änderung der Konformation der Sesselkonfiguration beschleunigen. Dadurch befinden sich dann die OH- Gruppe und das Wasserstoffatom in einer trans-Konfiguration, eine bevorzugte *anti-Eliminierung* kann auch an Menthol und iso-Menthol erfolgen. Aus der verstärkten Hydrierung von Citronellal bei niedrigeren Temperaturen sowie dem gesteigerten Abbau von Menthol bei hohen Temperaturen ergibt sich ein Maximum der Menthol-Selektivität von 71 % bei einer Reaktionstemperatur von 100 °C. Bei einer Reaktionstemperatur von 80 °C beträgt diese nur 57 % und bei 120 °C 67 %.

Einfluss des Druckes

Der Einfluss des Druckes wurde erneut an 2%Ru/H-BEA-150 bei einer Temperatur von 100 °C untersucht, gewählt wurden Drücke von 15, 25 und 45 bar. Abbildung 47 zeigt den Umsatz an Citronellal sowie der Konzentrations-Verlauf der Menthole bei den verschiedenen Drücken.

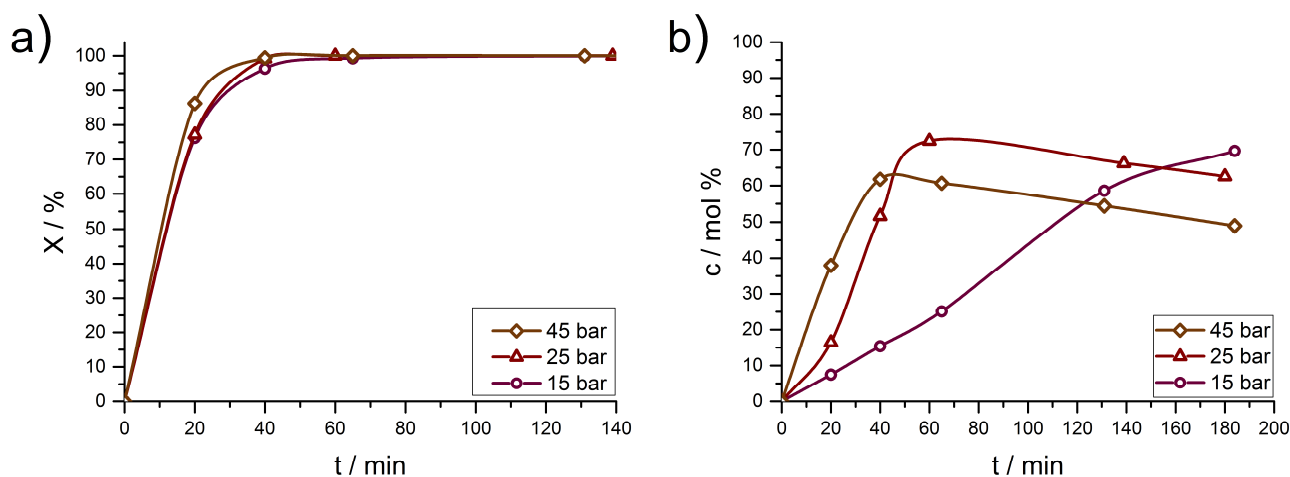


Abbildung 45: Einfluss des Druckes auf a) den Umsatz an Citronellal sowie b) Konzentration der Menthole an 2%Ru/H-BEA-150.: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar - 45 bar.

Die Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal basiert im ersten Schritt auf einer von Wasserstoff unabhängigen Cyclisierung von Citronellal, daher wird der Umsatz an Citronellal kaum vom Druck beeinflusst. Der zweite Schritt der Reaktion, die Hydrierung der Isopulegole, wird hingegen maßgeblich vom Druck beeinflusst. Bei 15 bar wird die maximale Menthol-Selektivität erst nach knapp 5 h erreicht,

während dieser Zeitpunkt bei 25 bar nach 1 h und bei 45 bar bereits nach 40 min erreicht wird. Bei einem Druck von 15 bar beträgt die maximale Menthol-Selektivität 75 %, bei 45 bar nur 62 %, dagegen steigt die Selektivität zu den Hydrierprodukten von 12 % auf 32 %. In Abbildung 46 sind die Produktzusammensetzungen, die Aktivitäten sowie Diastereoselektivitäten zum Zeitpunkt maximaler Menthol-Selektivität in Abhängigkeit des Druckes dargestellt.

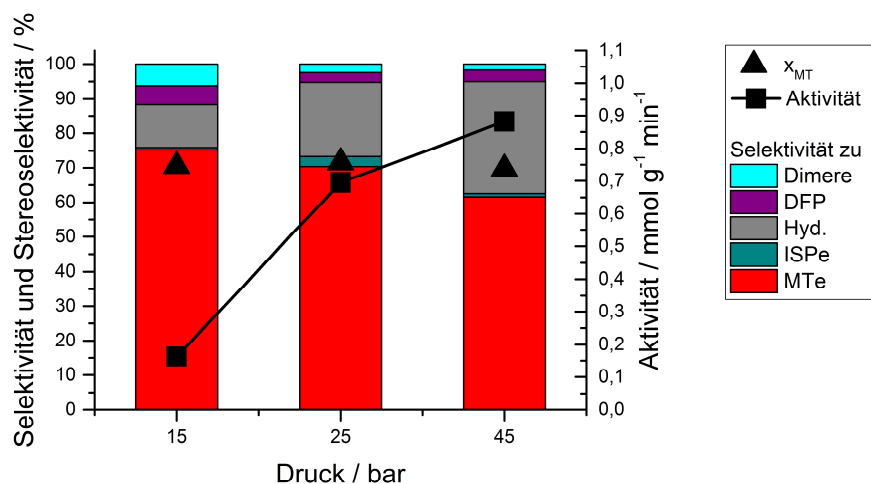


Abbildung 46: Einfluss des Druckes auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar - 45 bar.

Somit steigt erwartungsgemäß die Aktivität mit dem Druck, die maximale Selektivität zu den Mentholen nimmt mit dem Druck ab. Die Wasserstofflöslichkeit steigt mit dem Druck und damit auch die Selektivität zu den Hydrierprodukten [193]. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 47 dargestellt.

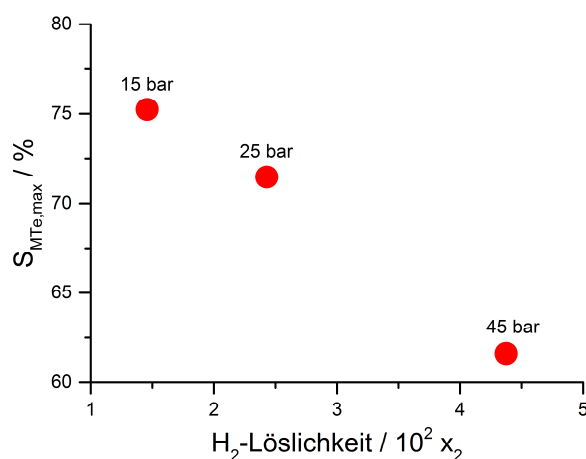


Abbildung 47: Abhängigkeit der maximalen Menthol-Selektivität von der H_2 -Löslichkeit in Hexan [193] bei verschiedenen Drücken an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar - 45 bar.

Die Defunktionalisierung hingegen ist zwar von der Temperatur, aber kaum vom Druck abhängig. In Kombination mit dem bereits diskutierten Mechanismus der Defunktionalisierung kann man von einer Reaktion erster Ordnung ausgehen. Mit einem verringerten Wasserstoffdruck kann also eine höhere Ausbeute an Mentholen ermöglicht werden.

Einfluss des Lösemittels

Es wurden neben dem Standard-Lösemittel Hexan die Lösemittel Acetonitril, Tetrahydrofuran (THF), Toluol und Dioxan getestet. Abbildung 48 fasst die Produktzusammensetzung, die Aktivitäten sowie Diastereoselektivitäten zum Zeitpunkt maximaler Menthol-Selektivität bei der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal zusammen. Die maximale Selektivität zu den Mentholen wird in Hexan und Dioxan bereits nach 60 min erreicht, in Tetrahydrofuran nach 120 min sowie in Toluol erst nach 180 min. Wird Acetonitril als Lösemittel verwendet, bricht die Aktivität des Katalysators dramatisch ein, es wird lediglich ein Umsatz von 40 % erreicht. Es werden hauptsächlich iso-Citronellal und Dimere gebildet, eine Cyclisierung von Citronellal findet nur begrenzt statt. Dies weist auf eine Blockierung der aktiven Zentren durch das Lösemittel hin. Auch *Yongzhong et al.* [114] beobachteten eine verminderte Aktivität von Sn-BEA-125, Ti-BEA-100 und Al-MSU-50 in Acetonitril. In einer aktuellen Studie konnten *Müller et al.* [112] einen drastischen Einbruch der Aktivität von Sn-SBA-15 in der Cyclisierung von Citronellal auf die kompetitive Adsorption von Acetonitril als Lewis-Base am Lewis-sauren Sn^{4+} des Katalysators zurückführen.

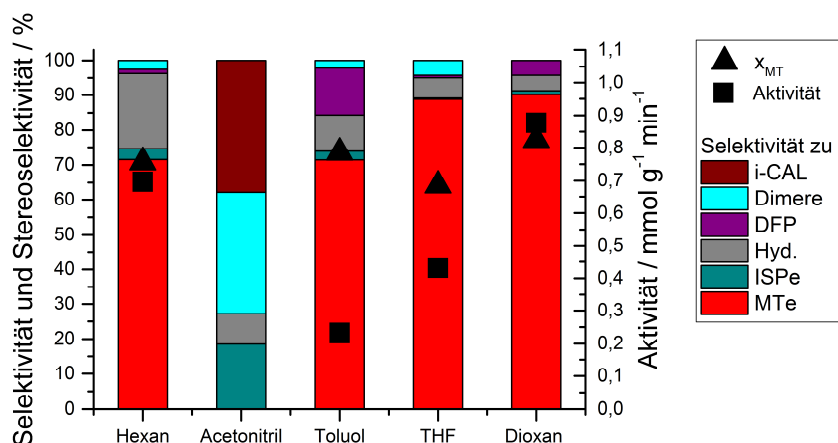


Abbildung 48: Einfluss des Lösemittels auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL Lösemittel; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

In Hexan sowie Toluol wurden Selektivitäten bis zu maximal 71 % nach 60 min bzw. 180 min erreicht. Während sich in Hexan hauptsächlich Hydrierprodukte von Citronellal bilden, überwiegt die

Defunktionalisierung in Toluol^{vi}. Dioxan und Tetrahydrofuran zeigen sich somit als geeignete Lösemittel für die Cyclisierung/Hydrierung von Citronellal. In beiden Fällen können Selektivitäten zu den Mentholen von 90 % erzielt werden. Interessanterweise bilden sich in Dioxan keine Dimere, Nebenprodukte sind in diesem Fall 3,7-Dimethyl-1-octanol aus der Hydrierung von Citronellal sowie Defunktionalisierungsprodukte. In Tetrahydrofuran hingegen bilden sich kaum Defunktionalisierungsprodukte, die Nebenprodukte in diesem Fall sind Dimere sowie 3,7-Dimethyl-1-octanol. Die verminderte Bildung der Hydrierprodukte von Citronellal kann auf das geringere Wasserstofflösungsvermögen von Dioxan und Tetrahydrofuran zurückgeführt werden. In Hexan ist Wasserstoff unter Reaktionsbedingungen (100 °C; 25 bar) um den Faktor 3 besser löslich als in Dioxan und um den Faktor 2 besser als in Tetrahydrofuran und Toluol [193]. Somit ist in Hexan deutlich mehr Wasserstoff vorhanden, der zur Hydrierung von Citronellal zur Verfügung steht. Während an Pt/H-BEA ebenso die höchste Selektivität zu Mentholen (93 %) in Dioxan erreicht wurde, wurde diese (ebenfalls 93 %) an Ir/H-BEA in Cyclohexan erreicht [97, 153]. Es können allerdings keine klaren Abhängigkeiten zwischen Katalysatoraktivität/Selektivitäten und der Permittivität oder dem Dipolmoment des Lösemittels gefunden werden. Überdies wurde die Diastereoselektivität von den unterschiedlichen Lösemitteln beeinflusst. Während in Hexan und Toluol die Diastereoselektivität 72 % beträgt, beträgt diese in Tetrahydrofuran lediglich 65 % und in Dioxan sogar 78 %.

Betrachtet man den Einfluss der Zusammensetzung des Katalysators sowie der Reaktionsbedingungen zusammenfassend, lässt sich sagen, dass eine Temperatur von 100 °C erforderlich ist, um zum einen die bei niedrigerer Temperatur vorherrschende Hydrierung von Citronellal zu verhindern und zum anderen die bei höheren Temperaturen vorherrschende Defunktionalisierung zu unterdrücken. Außerdem sind ein geringer Wasserstoffdruck sowie ein Lösemittel mit geringer Wasserstofflöslichkeit für eine hohe Ausbeute an Menthol förderlich. Kombiniert man diese reaktionstechnischen Parameter mit der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Rolle der Katalysatorzusammensetzung kann eine Menthol-Ausbeute von 93 % nach 360 min erzielt werden. Folgende Bedingungen sowie Katalysatorzusammensetzungen erwiesen sich als optimal, in Abbildung 49 ist der Konzentrationsverlauf der verschiedenen Produkte dargestellt.

- 1 wt% Ruthenium auf Zeolith H-BEA mit SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis von 25
- 100 °C; 15 bar
- Dioxan als Lösemittel

^{vi} Toluol wurde unter den gegebenen Bedingungen ebenfalls umgesetzt, diese Produkte wurden nicht in die Auswertung mit einbezogen.

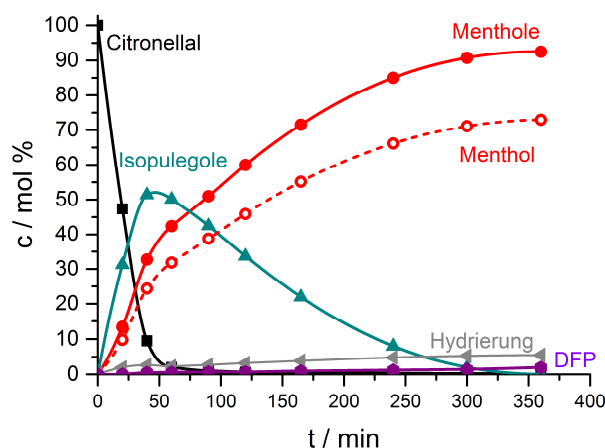


Abbildung 49: Konzentrationsverlauf verschiedener Produkte und des Edukts Citronellal in der Eintopf-Synthese von Menthol unteroptimierten Bedingungen. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL Dioxan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar.

Die Ausbeute von 93 % entspricht der an Pt/H-BEA [153] sowie Ir/H-BEA [97] erreichten, Optimierungspotential hat dieser Katalysator noch im Bereich der Aktivität. Ein Vergleich zwischen den in dieser Arbeit erzeugten Ergebnissen mit den vergleichbaren Katalysatorsystemen der Literatur ist in Tabelle 13 zusammengefasst, eine ausführliche Übersicht über sämtliche Katalysatorsysteme zur Eintopfsynthese von Menthol aus Citronellal ist im Anhang in Kapitel 9.2, Tabelle 26 zu finden. Während die Aktivität von Ir/H-BEA [97] übertroffen wird, liegt die Aktivität des 1%Ru/H-BEA-25-Katalysator unter vermindertem Wasserstoff-Druck sowie Dioxan als Lösemittel weit unter der von Pt/H-BEA [153]. Eine deutlich höhere Aktivität kann mit einer höheren Ru-Beladung sowie mit einem Lewis-saureren Zeolithen (2%Ru/H-BEA-150), jedoch unter Verminderung der Selektivität, erzielt werden.

Tabelle 13: Vergleich der Ergebnisse mit dem in dieser Arbeit entwickelten Ru/H-BEA-Katalysatorsystem mit den in der Literatur beschriebenen, ähnlichen Pt/H-BEA sowie Ir/H-BEA-Katalysatorsystemen.

Katalysator	Bedingungen	$S_{MT,max}$	X_{MT}	Aktivität	Quelle
		/ % (t / min)	/ %	/ mmol g _{Kat} ⁻¹ min ⁻¹	
2%Pt/H-BEA-28	80 °C; 20 bar; Dioxan	93 (720)	76	0,34	Mertens [153]
3%Ir/H-BEA-22	80 °C; 8 bar; Cyclohexan	93 (1440)	k.A.	0,07	Neațu [97]
2%Ru/H-BEA-150	100 °C; 25 bar; n-Hexan	71 (60)	72	0,69	diese Arbeit
1%Ru/H-BEA-25	100 °C; 15 bar; Dioxan	93 (360)	79	0,15	diese Arbeit

Dessen ungeachtet haben die Bedingungen bei der Präparation des Katalysators einen klaren Einfluss auf die Wechselwirkung zwischen Metall und Träger und dementsprechend die Performance des Katalysators. Somit wurde in weiteren Schritten der Einfluss des Metall-Präkursors sowie der Reduktionstemperatur untersucht.

5.3.4 Variation der Präparationsbedingungen

Aufbauend auf Kapitel 5.3.2 und 5.3.3 wurden die Präparationsbedingungen des optimierten 1%Ru/H-BEA variiert. In diesem Kapitel soll somit zunächst auf den Einfluss des Ruthenium-Präkursors sowie später auf den Einfluss der Reduktionstemperatur des Katalysators eingegangen werden [179, 194].

Einfluss des Präkursors

Es wurde die Rolle der Ruthenium-Präkursoren $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, RuCl_3 , $\text{Ru}(\text{acac})_3$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ auf die Bildung von Mentholen ausgehend von Citronellal untersucht. Nachdem die Charakteristika der Katalysatoren beleuchtet wurden, wird auf deren katalytische Eingeschalten eingegangen.

Charakterisierung

Die Adsorption von Pyridin erlaubt Rückschlüsse auf die Art der sauren Zentren, während über temperaturprogrammierte Reduktion die Wechselwirkung zwischen Ruthenium und dem Zeolithen untersucht wird. Pyridin-DRIFT-Spektren der 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die über eine wässrige $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ -Lösung sowie über organische $(\text{Ru}(\text{acac})_3)$ -Lösung hergestellt wurden, sind in Abbildung 50a dargestellt. Überdies sind TPR-Profile der über die unterschiedlichen Präkursoren hergestellten Katalysatoren in Abbildung 50b gezeigt.

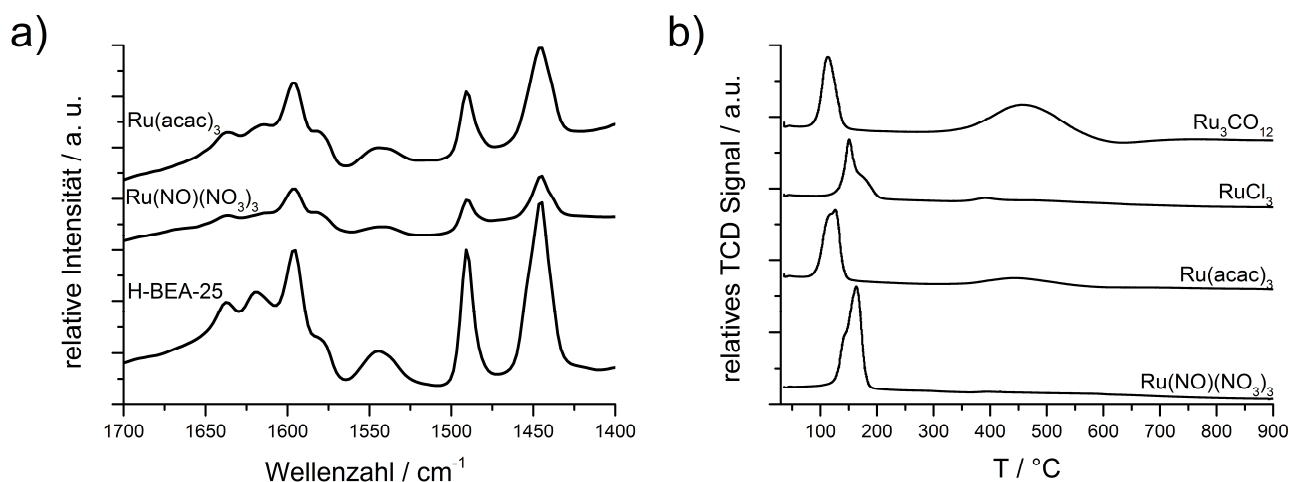


Abbildung 50: a) Pyridin-DRIFT-Spektren von 1%Ru/H-BEA-25 sowie unbeladenem H-BEA-25 und b) TPR-Profil von 1%Ru/H-BEA-25 hergestellt über verschiedene Präkursoren.

Die einzelnen Banden der Pyridin-DRIFT-Spektren wurden bereits ausführlich in Kapitel 5.3.2 besprochen. Zeolith H-BEA weist eine Bande bei 1623 cm^{-1} , die auf stark Lewis-sauer gebundenes Pyridin zurückgeführt werden kann, auf. Diese Bande ist an mit Ruthenium beladenen Zeolithen nicht vorhanden. Es kann also davon ausgegangen werden, dass Ruthenium Lewis-saure Zentren blockiert. Die Spektren der über verschiedene Präkursoren hergestellten Katalysatoren unterscheiden sich jedoch kaum. Der Reduktionspeak der über verschiedene Präkursoren hergestellten 1%Ru/H-BEA-25-

Katalysatoren liegt in einem Bereich von 114 °C ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$) bis hin zu 164 °C ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$). Der Reduktionspeak des über RuCl_3 hergestellten Katalysators liegt bei 150 °C und somit 14 °C tiefer als die des über $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ hergestellten. Diese Tendenz wurde auf SiO_2 , Al_2O_3 sowie ZrO_2 schon von *Vasiliadou et al.* [187] beschrieben und kann erneut auf die unterschiedliche Partikelgröße bzw. Morphologie zurückgeführt werden. Die Reduktion der in organischer Lösung präparierten Katalysatoren ($\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ sowie $\text{Ru}(\text{acac})_3$) setzt deutlich früher ein als die der in wässriger Lösung ($\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ und RuCl_3) präparierten Katalysatoren (114 °C bzw. 126 °C vs. 150 °C bzw. 164 °C). Dies kann abermals, wie in Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 beschrieben, auf einen in wässriger Lösung möglichen Ionenaustausch zurückzuführen sein, der zu einer stärkeren Wechselwirkung zwischen dem Zeolithen und dem Ruthenium führt. Bei dem über $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ hergestellten Katalysator kann weiterhin ein Reduktionspeak zwischen 410 °C und 510 °C beobachtet werden, welcher wahrscheinlich auf eine Zersetzung der Carbonylspezies des Präkursors zurückgeführt werden kann [195]. Weitere Charakteristika wie die Beladung, spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen sowie die Partikelgröße des Rutheniums sind in Tabelle 14 zusammengefasst.

Tabelle 14: Beladung (ICP-OES), Textur (Ar-Physisorption) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, hergestellt über unterschiedliche Präkursoren.

Präkursor	Beladung / wt%	Oberfläche / $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	V_{Pore}^* / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	$V_{\text{Mikropore}}$ / $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Dispersität / %	Partikelgröße / nm
- **	0	482	0,409	0,217	-	-
$\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$	1,35	478	0,400	0,209	100	1,3
$\text{Ru}(\text{acac})_3$	1,09	483	0,395	0,217	90	1,4
RuCl_3	0,83	k.A.	k.A.	k.A.	24	5,4
$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	0,91	k.A.	k.A.	k.A.	64	2,0

* bis 15 nm

** unbeladener Zeolith H-BEA-25

Die Beladung der Katalysatoren, die aus $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellt wurden, liegt über der theoretischen Beladung von 1 wt%, während die Beladung der Katalysatoren, die aus RuCl_3 sowie $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ hergestellt wurden, unter der theoretischen Beladung liegt. Als Ursache kann hier die Bildung flüchtiger Verbindungen während der Reduktion in Frage kommen. Mit einem Durchmesser von 5,4 nm sind die Partikel, die über RuCl_3 hergestellt wurden, deutlich größer als die über $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$, $\text{Ru}(\text{acac})_3$ und $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ hergestellten. Es kann davon ausgegangen werden, dass Chloride für eine Mobilität der Metallpartikel auf Oberflächen sorgen und sich somit größere Partikel ausbilden [196]. Wie in Abbildung 51 gezeigt kann die Partikelgröße von 1 nm bis 2 nm der über $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ und $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellten Katalysatoren über TEM-Untersuchungen bestätigt werden. Überdies sind deutlich die Netzebenen des Zeolithen zu erkennen, dies erschwert eine hochauflösende Aufnahme der Partikel.

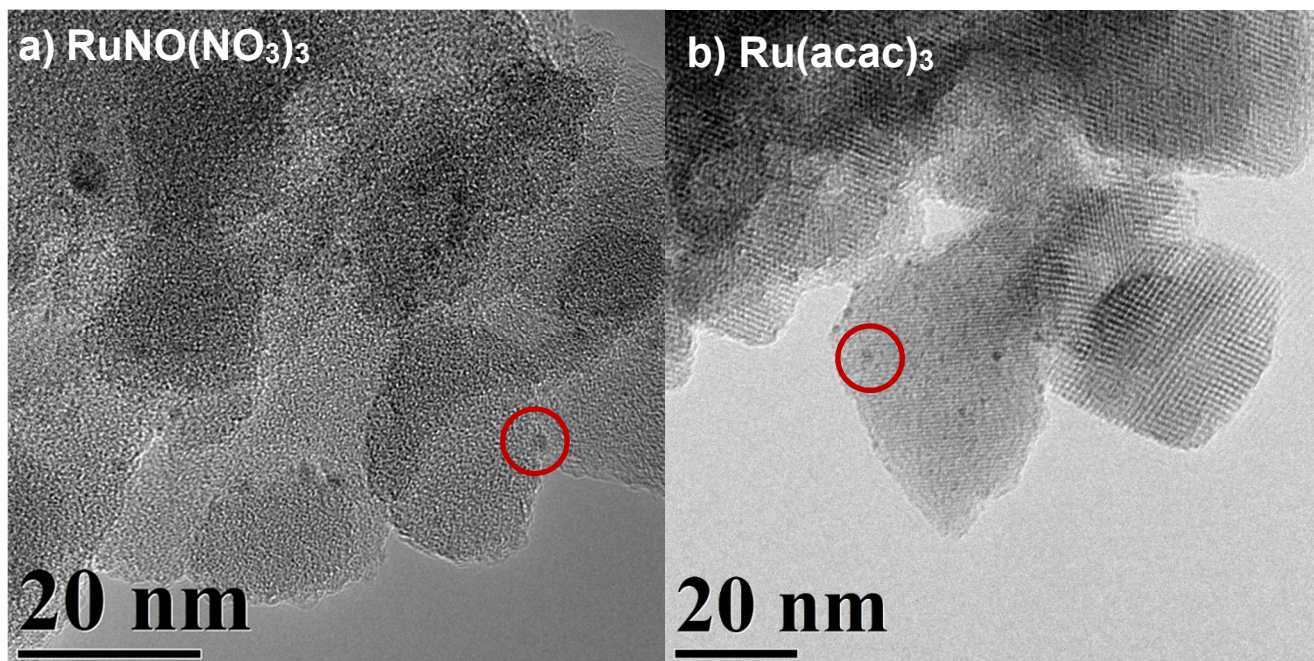


Abbildung 51: Exemplarische TEM-Aufnahmen von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die über a) $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ bzw. b) $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellt wurden.

Eine Bestimmung des Oxidationszustands des Rutheniums der über $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ sowie $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellten 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren über Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird erneut durch die Überlagerung des Signals der Ruthenium-3d-Komponenten mit der Kohlenstoff-1s-Komponente sowie eine Bildung von Schultern durch statische Aufladungen des Zeolithen erschwert. Signifikante Unterschiede sind jedoch nicht zu erkennen. Die Spektren der Ru 3d-Komponenten von 1%Ru/H-BEA-25, die über $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ sowie $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellt wurden sind in Abbildung 52 dargestellt.

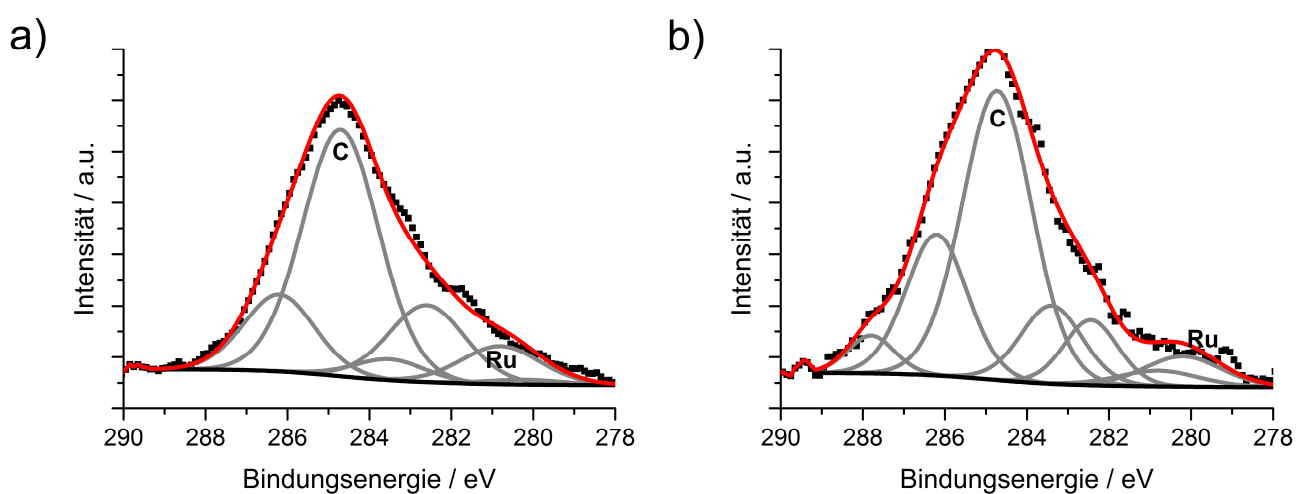


Abbildung 52: Röntgenphotoelektronenspektren der Ru 3d- und C 1s-Komponenten von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die über a) $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ sowie b) $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellt wurden.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Präkursor nur wenig Einfluss auf die Eigenschaften des Katalysators hat. RuCl_3 führt zu den größten Ruthenium-Partikeln, während die spezifische Oberfläche sowie die Art der sauren Zentren kaum vom Präkursor beeinflusst werden.

Einfluss auf die Reaktion

Die über die oben beschriebenen Präkursoren hergestellten 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren wurden in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal getestet. Die Produktzusammensetzung bei maximaler Menthol-Selektivität sowie Aktivitäten sind in Abbildung 53 dargestellt.

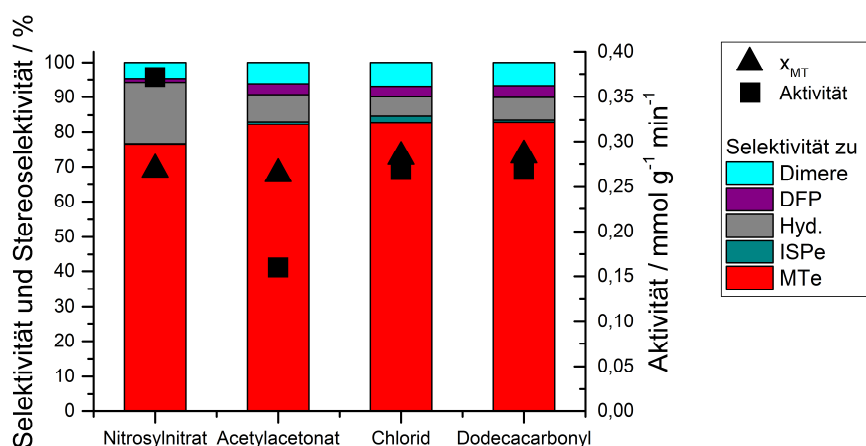


Abbildung 53: Einfluss des Präkursors auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Der Präkursor hat einen deutlichen Einfluss auf die Aktivitäten der Katalysatoren. Während die maximale Selektivität zu den Mentholen an dem über $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ hergestellten Katalysator nach 120 min (Aktivität: $0,37 \text{ mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$) erreicht wird, ist dieser Punkt an dem über $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellten Katalysator erst nach 300 min erreicht (Aktivität: $0,16 \text{ mmol g}^{-1} \text{min}^{-1}$). Die höchste Menthol-Selektivität von 83 % wird an den Katalysatoren, die über RuCl_3 und $\text{Ru}_3(\text{CO}_{12})$ hergestellt wurden, erzielt. An dem Katalysator, der über $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ hergestellt wurde, können lediglich Selektivitäten von 77 % erreicht werden. Die wichtigsten Nebenprodukte in diesem Fall sind Hydrierprodukte (hauptsächlich 3,7-Dimethyl-1-octanol). Dies kann auf die höhere Ruthenium-Beladung zurückgeführt werden (Tabelle 14). Die Diastereoselektivitäten zum gewünschten Menthol-Stereoisomer betragen 68 % - 73 % und werden demnach kaum von der Wahl des Präkursors beeinflusst. Obwohl über RuCl_3 deutlich größere Ruthenium-Partikel als mit anderen Präkursoren erhalten werden, können ähnliche Selektivitäten erzielt werden. Eine Struktursensitivität der Bildung von Menthol aus Citronellal an Ru/H-BEA kann somit ausgeschlossen werden. Abschließend ist zu sagen, dass der Präkursor kaum die Produktselektivitäten beeinflusst. Unterschiede können auf unterschiedliche Beladungen zurückgeführt werden. Jedoch

beeinflusst der Präkursor deutlich die Aktivität der Katalysatoren. Aufgrund dessen wurden weitere Untersuchungen hauptsächlich an über $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ hergestellten Ru/H-BEA-Katalysatoren durchgeführt.

Effekt der Reduktionstemperatur

Die bisher diskutierten Ruthenium-Katalysator-Systeme wurden ausschließlich bei 350 °C reduziert. Im Folgenden wird der Effekt der Reduktionstemperatur in einem Bereich von 250 °C bis 750 °C beleuchtet.

Charakterisierung

Bevor auf die katalytischen Eigenschaften der Katalysatoren eingegangen wird, sollen zunächst die Charakteristika der Katalysatoren beleuchtet werden. Die Charakteristika werden ausschließlich für über $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ hergestellte Katalysatoren besprochen. Pyridin-DRIFT Spektren zur Untersuchung der Art der sauren Zentren von 2%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert wurden, sind in Abbildung 54a dargestellt.

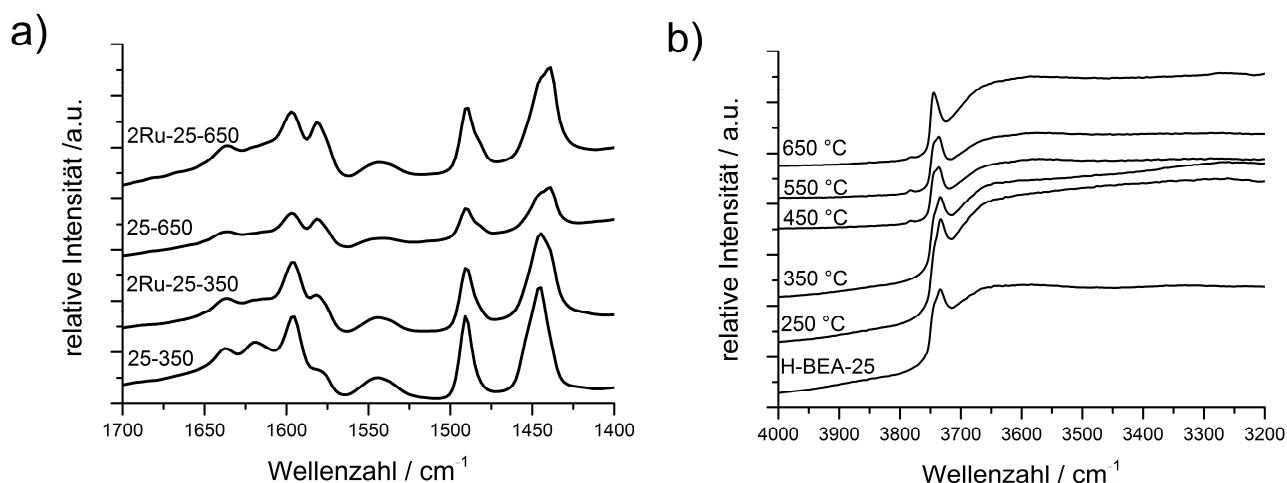


Abbildung 54: a) Pyridin-DRIFT Spektren von H-BEA-25 und 2%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 350 °C und 650 °C sowie H-BEA-25, reduziert bei 650 °C sowie b) DRIFT Spektren des O-H-Valenzschwingungsbereichs von H-BEA-25 sowie von 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei unterschiedlichen Temperaturen (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$).

Wie schon in Kapitel 5.3.2 beschrieben, ist eine auf Lewis-saure Zentren zurückzuführende Bande bei 1623 cm^{-1} nur bei unbeladenem H-BEA-25 zu beobachten. Eine weitere Bande bei 1575 cm^{-1} , welche schwach Lewis-sauer gebundenem Pyridin zuzuordnen ist [185], wächst mit steigender Reduktionstemperatur für den beladenen sowie für den unbeladenen Zeolithen. Dies kann entweder auf Lewis-saure Zentren, die durch die Abspaltung von Wasser aus dem Zeolithgerüst entstehen [132], oder auf eine partielle Dealuminierung des Zeolithgerüsts zurückgeführt werden [140]. Die Reduktionstemperatur hat demnach einen deutlichen Einfluss auf die Art der sauren Zentren des Katalysators, die Beladung mit Ruthenium hat keinen signifikanten Einfluss. Um der unterschiedlichen

Art der sauren Zentren weiter auf den Grund zu gehen, wurden DRIFT Spektren der 1%Ru/H-BEA-25 im O-H-Valenzschwingungsbereich aufgenommen. Diese sind in Abbildung 54b dargestellt. Es können drei Banden unterschiedlichen OH-Gruppen des Zeolithen zugeordnet werden. Zum einen ist eine stark ausgeprägte Bande, bestehend aus zwei einzelnen, bei einer Wellenzahl von 3735 cm^{-1} bzw. 3744 cm^{-1} zu erkennen. Die erste kann entweder OH-Gruppen von Gitterdefekten oder von jenen in der inneren Oberfläche des Zeolithen zugeordnet werden [124, 141]. Die zweite ist auf OH-Gruppen der externen Oberfläche zurückzuführen [124]. Eine schwach ausgeprägte Bande bei 3785 cm^{-1} könnte von Al-OH-Gruppen an *Extragerüst-Aluminium* (*extra-framework alumina, EF-Al*) [133-134, 141] oder von partiell hydrolysiertem Aluminium, das noch über ein oder zwei Sauerstoffatome mit dem Zeolithgerüst verbunden ist, verursacht werden [124, 133-134]. Wie von *Trombetta et al.* [141] beschrieben, führt eine höhere Aktivierungstemperatur zu einer Verkleinerung der Bande bei 3735 cm^{-1} sowie zu einer Vergrößerung der Banden bei 3744 cm^{-1} und 3785 cm^{-1} , dies lässt auf eine Dealuminierung des Zeolithen schließen. Um Schäden am Zeolithgerüst auszuschließen, wurden Röntgenpulverdiffraktogramme von bei unterschiedlichen Temperaturen reduzierten 2%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren angefertigt, diese sind in Abbildung 55 dargestellt.

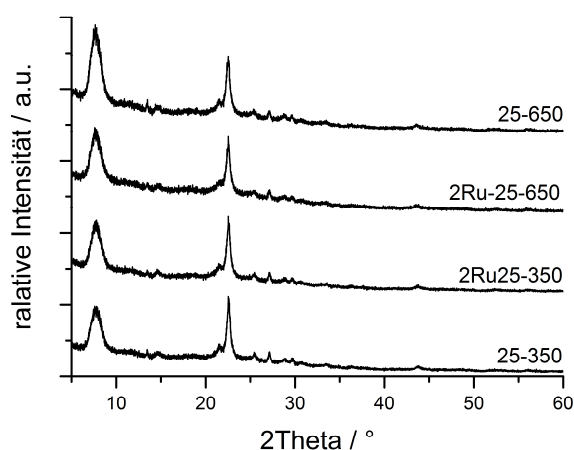


Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramme von H-BEA-25, 2%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 350 °C und 650 °C sowie H-BEA-25, reduziert bei 650 °C (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$).

Wie bereits in Kapitel 4.1.3 beschrieben, sind keine auf Ruthenium zurückzuführenden Reflexe zu beobachten, dies lässt erneut auf eine hohe Dispersität der Ruthenium-Partikel schließen. Es wird außerdem deutlich, dass die Kristallstruktur des Zeolithen bei der Behandlung mit hohen Temperaturen erhalten bleibt. Eine Verschiebung des Beugungswinkels zu höheren 2θ -Werten, wie von *Trombetta et al.* [141] gezeigt und in Kapitel 2.5 beschrieben, kann aufgrund des hohen Grads kristalliner Fehlordnung und der damit verbundenen breiten Reflexe nicht beobachtet werden.

Weitere Charakteristika wie Beladung, die spezifische Oberfläche und das Mikroporenvolumen sowie die Partikelgröße des Rutheniums sind in Tabelle 15 zusammengefasst.

Tabelle 15: Beladung (ICP-OES), Textur (Ar-Physisorption) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) von Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, reduziert bei unterschiedlichen Temperaturen (Präkursor: Ru(NO)(NO₃)₃).

Katalysator	Beladung / wt%	Oberfläche / m ² g ⁻¹	V _{Pore} [*] / cm ³ g ⁻¹	V _{Mikropore} / cm ³ g ⁻¹	Dispersität / %	Partikelgröße / nm
H-BEA-25	0	482	0,409	0,217	-	-
1%Ru/H-BEA-25 (350 °C)	1,35	478	0,400	0,209	100	1,3
1%Ru/H-BEA-25 (500 °C)	k.A.	k.A.	k.A.	k.A.	93	1,4
1%Ru/H-BEA-25 (650 °C)	1,36	498	0,400	0,213	90	1,4
2%Ru/H-BEA-25 (350 °C)	k.A.	492	0,386	0,216	85	1,5
2%Ru/H-BEA-25 (650 °C)	k.A.	523	0,407	0,227	83	1,5

* bis 15 nm

Die Ruthenium-Beladung bleibt nach der Reduktion bei hohen Temperaturen erhalten. Somit kann angenommen werden, dass keine flüchtigen Rutheniumverbindungen bei hohen Temperaturen gebildet werden. Die spezifische Oberfläche nimmt allerdings mit steigender Reduktionstemperatur zu. Nach der Reduktion bei 350 °C beträgt die Oberfläche von 1%Ru/H-BEA-25 478 m² g⁻¹, nach der Reduktion bei 650 °C 498 m² g⁻¹. Die Oberfläche von 2%Ru/H-BEA-25 steigt sogar um 31 m² g⁻¹. Ähnliche Beobachtungen wurden von *Trombetta et al.* [141] an dealuminierten Zeolithen gemacht. Die Dispersität und damit die Partikelgröße werden allerdings kaum von der Reduktionstemperatur beeinflusst. Über TEM-Aufnahmen, die in Abbildung 56 dargestellt sind, kann ein Sintern der Partikel bei hohen Reduktionstemperaturen ausgeschlossen werden. Um die Wechselwirkungen des Zeolithen mit Ruthenium näher zu beleuchten, wurden temperaturprogrammierte Reduktionen durchgeführt. Die Messungen sind in Abbildung 57 dargestellt. Mit steigender Reduktionstemperatur in der Synthese verschiebt sich der Reduktionspeak zu geringeren Temperaturen. Während die Reduktion des bei 350 °C reduzierten Katalysators bei 164 °C stattfindet, ist die Reduktionstemperatur des bei 650 °C reduzierten Katalysators um 14 °C erniedrigt.

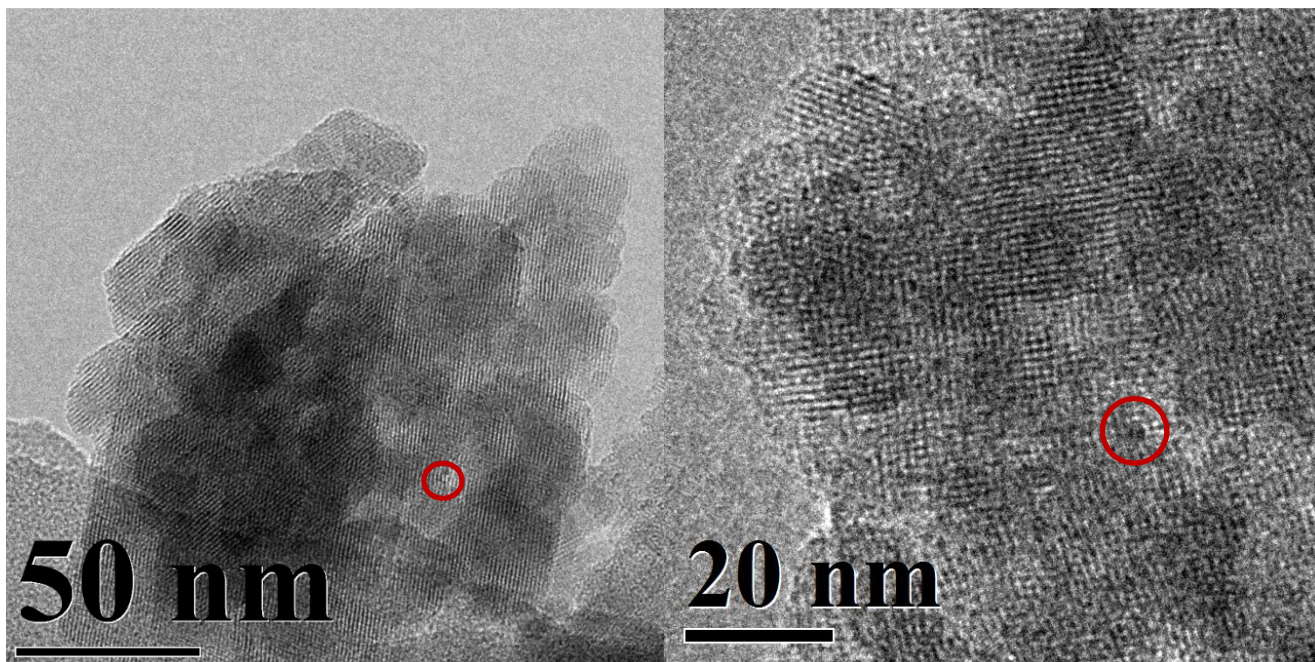


Abbildung 56: Exemplarische TEM-Aufnahmen von 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 650 °C (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$).

Wie schon in Kapitel 5.3.2 beschrieben, verschiebt sich der Reduktionspeak bei siliciumreichen Zeolithen zu niedrigeren Temperaturen. *Vasiliadou et al.* [187] berichteten ebenfalls von einer geringeren Reduktionstemperatur von Ruthenium auf SiO_2 als auf Al_2O_3 . Dies ist somit ein weiteres Indiz für eine Dealuminierung des Zeolithgerüsts bei höheren Reduktionstemperaturen.

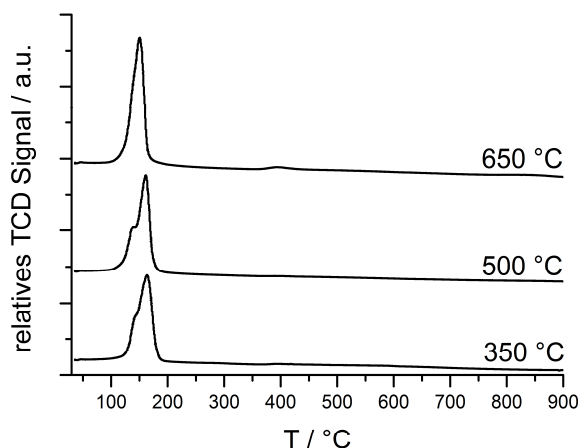


Abbildung 57: TPR-Profil von 1%Ru/H-BEA-25 reduziert bei 350 °C, 500 °C und 650 °C (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$).

Eine Bestimmung des Oxidationszustands des Rutheniums der bei unterschiedlichen Temperaturen reduzierten 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren über Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird erneut durch die Überlagerung des Signals der Ruthenium-3d-Komponenten mit der Kohlenstoff-1s-Komponenten sowie eine Bildung von Schultern durch statische Aufladungen des Zeolithen erschwert. Jedoch sind keine signifikanten Unterschiede zu erkennen. Die Spektren der Ru 3d-Komponenten von

1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die bei unterschiedlichen Temperaturen reduziert wurden, sind in Abbildung 58 dargestellt.

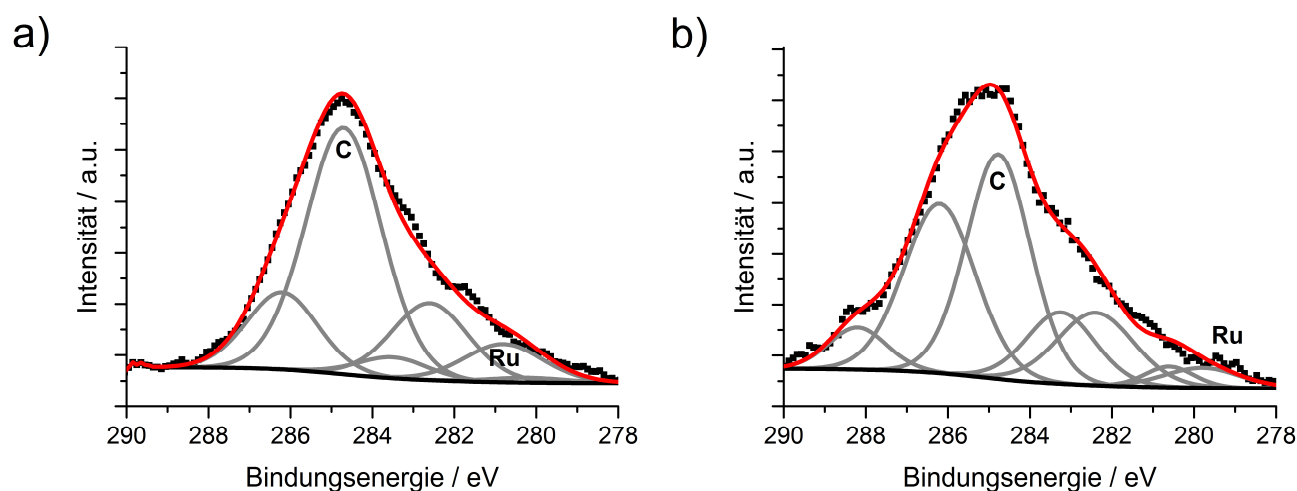


Abbildung 58: Röntgenphotoelektronenspektren der Ru 3d- und C 1s-Komponenten von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die bei a) 350 °C sowie bei b) 650 °C reduziert wurden (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$).

Betrachtet man die Ergebnisse der Charakterisierung im Gesamten, kann davon ausgegangen werden, dass weder die Größe der Ruthenium-Partikel (TEM, CO-Chemisorption), die spezifische Oberfläche und die Poreneigenschaften (Ar-Physisorption) noch die Kristallstruktur des Zeolithen (XRD) durch eine Reduktion bei hohen Temperaturen beeinflusst wird. Hingegen bilden sich vermehrt Lewis-saure Zentren (Pyridin-DRIFTS) unabhängig davon, ob Ruthenium vorhanden ist oder nicht. Zusammen mit DRIFT- und TPR-Messungen kann man von einer Dealuminierung des Zeolithen bei höheren Temperaturen ausgehen. Wie schon in Kapitel 2.5 beschrieben, setzt bei Zeolith BEA die Dealuminierung vergleichsweise früh ein.

Einfluss auf die Reaktion

Die oben beschriebenen bei unterschiedlichen Temperaturen reduzierten, 1%Ru/H-BEA-25, 2%Ru/H-BEA-25 sowie 2%Ru/H-BEA-150 sowie 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die über $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellt wurden, wurden in der Synthese von Menthol aus Citronellal eingesetzt. Abbildung 59 fasst zunächst die Produktselektivitäten bei maximaler Menthol-Selektivität sowie die Aktivitäten der 1%- und 2 %Ru/H-BEA-25-Katalysatoren zusammen. Die Aktivität der Katalysatoren steigt mit der Reduktionstemperatur. Eine Steigerung der Aktivität um den Faktor 3,4 wird durch eine Erhöhung der Reduktionstemperatur des 1%Ru/H-BEA-25 Katalysators von 350 °C auf 650 °C erzielt, bei dem höher beladenen Katalysator wird die Aktivität um den Faktor 4,4 erhöht. Die Reaktionsdauer lässt sich somit bei beiden Katalysatoren um 80 min (120 min vs. 40 min) verringern. Von größerer Bedeutung ist jedoch der Einfluss auf die Produktverteilung. Durch eine Erhöhung der Reduktionstemperatur des 1%Ru/H-BEA-25 von 350 °C auf 650 °C kann die Menthol-Selektivität von 77 % auf 87 % gesteigert werden.

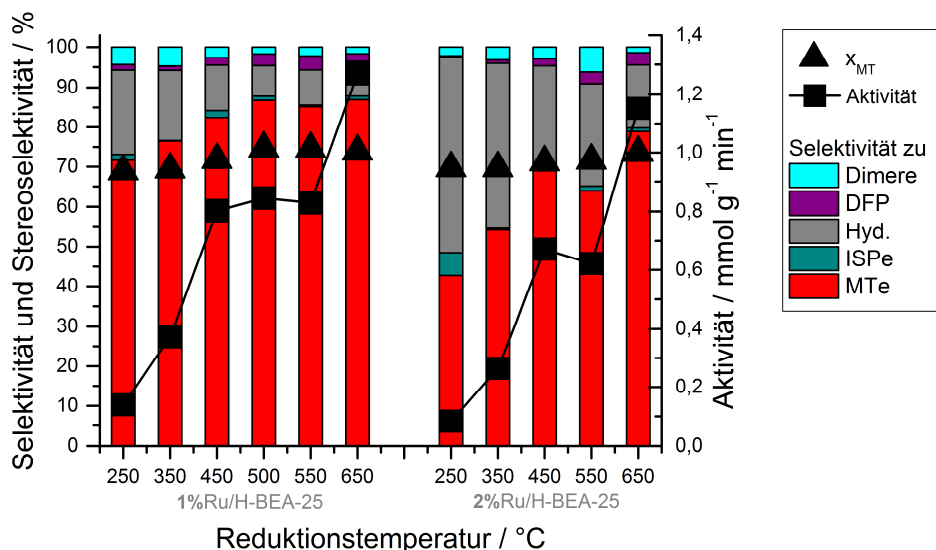


Abbildung 59: Einfluss der Reduktionstemperatur von 1%- und 2%Ru/H-BEA-25 (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$) auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Bei dem höher beladenen Katalysator ist eine Erhöhung um 25 %, von 54 % auf 79 %, zu verzeichnen. Mit der Erhöhung der Selektivität zu Mentholen geht in beiden Fällen ein deutlicher Rückgang der Selektivität zu den Hydrierprodukten (Citronellol und 3,7-Dimethyl-1-octanol) einher. Durch die während der Reduktion stattfindende Dealuminierung bilden sich vermehrt Lewis-saure Zentren aus, die analog der in Kapitel 5.3.2 beschriebenen Erhöhung des $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses des Zeolithen die Cyclisierung von Citronellal fördern. Ähnliche Trends können, wie in Abbildung 60 gezeigt, an 2%Ru/H-BEA-Katalysatoren mit einem hohen $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis sowie an über $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellten 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren beobachtet werden.

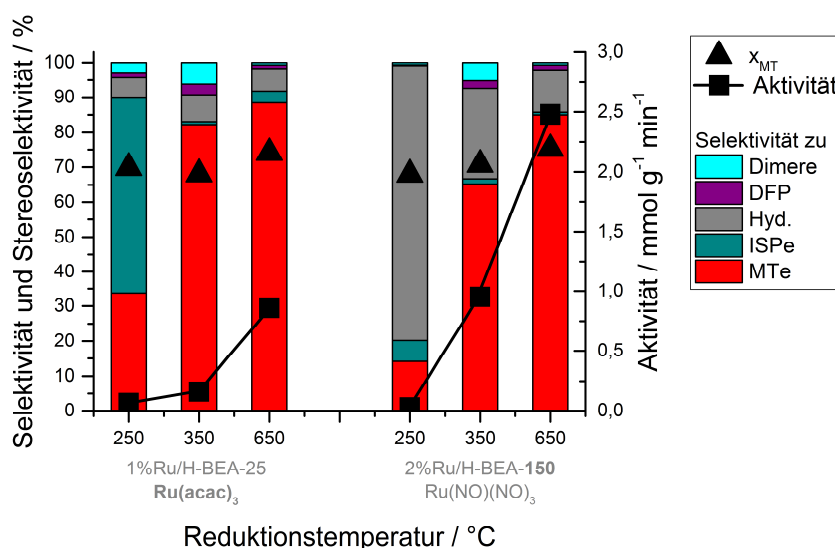


Abbildung 60: Einfluss der Reduktionstemperatur von 1%Ru/H-BEA-25 (Präkursor: $\text{Ru}(\text{acac})_3$) sowie 2%Ru/H-BEA-150 (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$) auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Abbildung 61 verdeutlicht anhand von Konzentrations-Zeit-Verläufen von 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 350 °C (Abbildung 61a) sowie reduziert bei 500 °C (Abbildung 61b) die gesteigerte Aktivität sowie die erhöhte Selektivität des Katalysators, der bei höheren Temperaturen reduziert wurde. Eine maximale Selektivität von 77 % wird an 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 350 °C, nach 120 min erreicht, während am gleichen Katalysator, reduziert bei 500 °C, bereits nach 60 min eine Selektivität von 87 % erreicht wird. Eine Reduktion bei hohen Temperaturen fördert dementsprechend die Cyclisierung von Citronellal bzw. unterdrückt die Hydrierung. Des Weiteren steigt der Anteil der Defunktionalisierungsprodukte mit der Reduktionstemperatur. Während an 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die bei 350 °C reduziert wurden, Isopulegole und Menthole kaum defunktionalisiert werden, findet bei dem bei 500 °C reduzierten Katalysator ein deutlicher Abbau der Menthole statt. Wie bereits in Kapitel 5.3.2 beschrieben, findet eine Defunktionalisierung vermehrt an siliciumreichen Zeolithen mit hohem Anteil an Lewis-sauren Zentren statt. Somit kann die hier stattfindende Defunktionalisierung ebenso wie die bevorzugte Cyclisierung von Citronellal auf die durch eine Dealuminierung während der Reduktion neu gebildeten Lewis-sauren Zentren zurückgeführt werden. Um den Ursprung der veränderten Katalysatorperformance zu ergründen, wurde der Zeolith zunächst bei 500 °C reduziert, dann erst mit $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3$ -Lösung imprägniert und schließlich bei 350 °C reduziert. Hierbei sollte unter anderem überprüft werden, ob die gesteigerte Katalysatorperformance lediglich durch einen erhöhten Siliciumanteil des Zeolithgerüsts zurückzuführen ist, wobei eine Dealuminierung des Zeolithgerüsts solcher Katalysatoren im vorherigen Kapitel gezeigt werden konnte. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf des so hergestellten Katalysators ist in Abbildung 61c dargestellt.

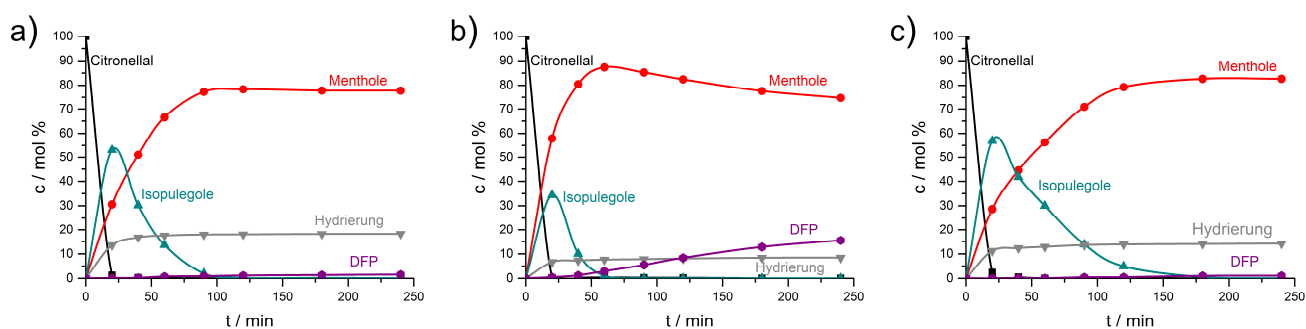


Abbildung 61: Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukten im Verlauf der Zeit an 1%Ru/H-BEA-25 a) reduziert bei 350 °C, b) reduziert bei 500 °C sowie c) bei 500 °C vor-reduziert (Präkursor: $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$). Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Katalysatorperformance kaum von der vorgeschalteten Reduktion des Zeolithen abhängt, lediglich eine geringe Steigerung der Selektivität zu den Mentholen von 77 % auf 81 % wird erzielt, während die Aktivität nicht beeinflusst wird.

Somit kann davon ausgegangen werden, dass die alleinige Erhöhung des Siliciumanteils im Zeolithen nicht die Ursache der erhöhten Performance ist. Im Falle des vor-reduzierten Katalysators werden zwar

durch die Dealuminierung neue Lewis-saure Zentren gebildet, es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass sich während der Reduktion die neuen Lewis-sauren Zentren in räumlicher Nähe der Ruthenium-Partikeln bilden. Ähnlich der Wirkungsweise der Erhöhung der Performance der in Kapitel 2.2.2 beschriebenen *SMSI*-Katalysatoren ist vorstellbar, dass Citronellal an den Lewis-sauren Zentren, die sich um die Ruthenium-Partikel gebildet haben, zunächst cyclisiert und das entstandene Isopulegol sofort hydriert wird. Dieser Zusammenhang demonstriert die Wichtigkeit des Zusammenspiels aus einer geeigneten Katalysatorzusammensetzung sowie dessen Präparationsbedingungen. Nur durch Erhöhung der Reduktionstemperatur können im vorliegenden Reaktionssystem Selektivitätsunterschiede von bis zu 20 % erzielt werden. Wie in Kapitel 5.3.3 sowie von *Mertens et al.* [153] beschrieben, kann die Selektivität sowie die Diastereoselektivität zum gewünschten Menthol durch die Verwendung von Dioxan deutlich erhöht werden. In dieser Arbeit kann somit eine Selektivität von 92 % innerhalb von 66 min erzielt werden. Die Diastereoselektivität beträgt 78 %. Der Konzentrations-Zeit-Verlauf ist in Abbildung 62 vergleichend mit dem Konzentrations-Zeit-Verlauf unter Ursprungsbedingungen dargestellt. Citronellal wird binnen 20 min umgesetzt, die entstehenden Isopulegole werden sofort zu Mentholen umgesetzt, sodass die maximale Selektivität nach 66 min erreicht ist.

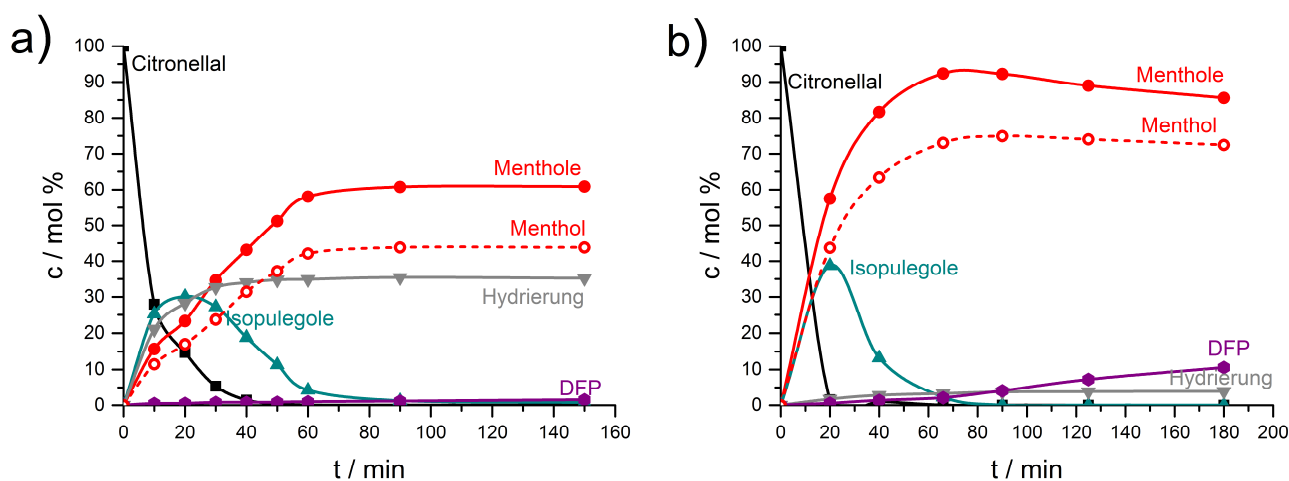


Abbildung 62: Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukten im Verlauf der Zeit an a) 2%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar b) 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 650 °C. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL Dioxan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Die Kombination des bei hohen Temperaturen reduzierten Katalysators sowie Dioxan als Lösemittel verhindern die Konkurrenzhydrierung von Citronellal. Nach Erreichen des Maximums werden die Menthole, hauptsächlich neo-Menthol, wie in Kapitel 5.3.1 und 5.3.2 beschrieben, partiell defunktionalisiert, sodass die Konzentration des gewünschten Diastereomers konstant bleibt. Im Vergleich zu dem unter optimierten Reaktionsbedingungen (15 bar; Dioxan) eingesetzten 1%Ru/H-BEA-25 konnte über ein Optimieren der Präparationsbedingungen sowohl die Selektivität erhalten als auch die Aktivität deutlich gesteigert werden.

Diese Ergebnisse demonstrieren die Relevanz von optimalen Reaktionsbedingungen in Kombination mit geeigneten Katalysatoren. Hohe Selektivitäten und Aktivitäten können nur durch einen geeigneten Katalysator, welcher die Summe seiner Zusammensetzung sowie Präparationsbedingungen ist, mit auf ihn abgestimmte Reaktionsbedingungen erzielt werden. Wird nur ein Parameter nicht eingehalten, können völlig andere Produktzusammensetzungen entstehen.

5.3.5 Modellierung der Kinetik

In den Kapiteln 5.3.1 bis 5.3.4 konnte gezeigt werden, dass an einem Ru/H-BEA-Katalysator mit einem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis des Zeolithen von 25 sowie einer Ruthenium-Beladung von 1 % exzellente Selektivitäten zu Menthol erreicht werden können. Somit wurde dieser Katalysator für eine eingehende Untersuchung der Kinetik der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal verwendet. Wie in Kapitel 5.3.4 dargestellt, kann die Selektivität durch eine Erhöhung der Reduktionstemperatur gesteigert werden. Gleichmaßen steigt jedoch auch die Aktivität der Katalysatoren, was eine zeitaufgelöste Analytik des Reaktionsgemisches erschwert. Deswegen wurde für kinetische Untersuchungen eine Reduktionstemperatur von 350 °C gewählt.

Zunächst soll der Einfluss des Stofftransportes sowie die Ergebnisse der Variation verschiedener Reaktionsparameter diskutiert und schließlich die kinetische Modellierung vorgestellt werden. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die verschiedenen Versuchsreihen mit jeweils der gleichen Katalysatorcharge durchgeführt [197-198].

Einfluss des Stofftransports

Hinweise auf den Einfluss von Transportvorgängen liefert beispielsweise das dimensionslose Weisz-Prater-Kriterium ψ . Bei dieser Kriteriengleichung wird die Geschwindigkeit der Reaktion mit der Diffusion in Relation gesetzt [2, 199].

$$\Psi = d^2 \cdot \frac{r_{eff}}{D_{i,eff} \cdot c_{i,0}} < 0,03 \quad 5-1$$

Hierbei ist d der Durchmesser der Katalysatorpartikel, r_{eff} die effektive Reaktionsgeschwindigkeit, $c_{i,0}$ die Konzentration von Citronellal zu Beginn der Reaktion und $D_{i,eff}$ der effektive Diffusionskoeffizient von Citronellal in Hexan in einer Katalysatorpore, welcher sich über folgenden Zusammenhang ergibt.

$$D_{i,eff} = D_{i,j} \cdot \frac{\epsilon}{\tau} \quad 5-2$$

D_{ij} beschreibt den Diffusionskoeffizient von Citronellal in Hexan. τ ist in diesem Fall die Tortuosität des Katalysators und ϵ die Porosität des Katalysators. Im Allgemeinen kann bei einem Wert von kleiner 0,03

eine Limitierung durch Stofftransport ausgeschlossen werden. In Tabelle 16 sind die für die Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal relevanten Größen zur Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums angegeben.

Tabelle 16: Zur Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums verwendete Größen.

Parameter	Bezeichnung	Größe	Methode bzw. Quelle
$D_{i,j}$	effektiver Diffusionskoeffizient von i in j (hier Citronellal in n-Hexan)	$2,46 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	Wörz 2012 [200]
ϵ	Porosität des Katalysators	0,3	Ar-Physisorption (Kapitel 5.3.1)
τ	Tortuosität des Katalysators	2 - 15	Barrande et al. [201]
$D_{i,\text{eff}}$	Porendiffusionskoeffizient von i (hier Citronellal)	$4,68 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ (mit $\tau = 15$)	Gleichung 5.2
d	Durchmesser der Katalysatorpartikel	$< 20 \mu\text{m}$	Laserbeugung (Kapitel 9.5.1)
r_{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$0,016 \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$ (mit $c_0 = 175 \text{ mol m}^{-3}$)	Vollumsatz nach spätestens 180 min
$c_{i,0}$	Startkonzentration von Citronellal	$106 - 400 \text{ mol m}^{-3}$	Kapitel 4.3, Tabelle 5

Mit einem resultierenden Wert in einer Größenordnung von $5 \cdot 10^{-4}$ kann somit eine Limitierung durch Stofftransport zunächst ausgeschlossen werden. Die Porenweite von Zeolithen liegt in der Größenordnung der Reaktanten, wodurch die Diffusionskoeffizienten organischer Moleküle in Zeolithen einige Größenordnungen kleiner als in meso- bzw. makroporösen Medien sind. In diesen Fällen wird der Stofftransport über *konfigurable Diffusion* beschrieben. Bereits kleinste Veränderungen an der Struktur des Zeolithen oder des diffundierenden Stoffes können den Diffusionskoeffizienten um mehrere Zehnerpotenzen verschieben, was eine Abschätzung nach Gleichung 5-2 erschwert [2]. Eine Stofftransportlimitierung kann somit nicht ausgeschlossen werden.

Um den Einfluss der Transportvorgänge experimentell zu untersuchen, eignen sich im diskontinuierlichen Betrieb zwei Versuchsreihen. Der Einfluss der Filmdiffusion kann ausgeschlossen werden, indem überprüft wird, ab welcher Rührgeschwindigkeit kein signifikanter Unterschied im Konzentrations-Zeit-Verlauf mehr zu erkennen ist. Versuche bei unterschiedlichen Korngrößen geben Aufschluss auf etwaige Limitierung durch Porendiffusion.

Zur Untersuchung der Stofftransportlimitierung durch **Porendiffusion** wurden fünf unterschiedliche Korngrößenfraktionen des Katalysators im Bereich von $< 63 \mu\text{m}$ bis $> 400 \mu\text{m}$ verwendet wobei eine Zerkleinerung der Katalysatorpartikel durch den Rührer nicht ausgeschlossen werden kann. Die Kristallitgröße des Zeoliths konnte hingegen nicht geändert werden. Wie in Abbildung 63 dargestellt, zeigt sich nahezu gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten bei allen Korngrößen $< 400 \mu\text{m}$, sodass eine Limitierung durch Porendiffusion bei Korngrößen $< 400 \mu\text{m}$ ausgeschlossen werden kann.

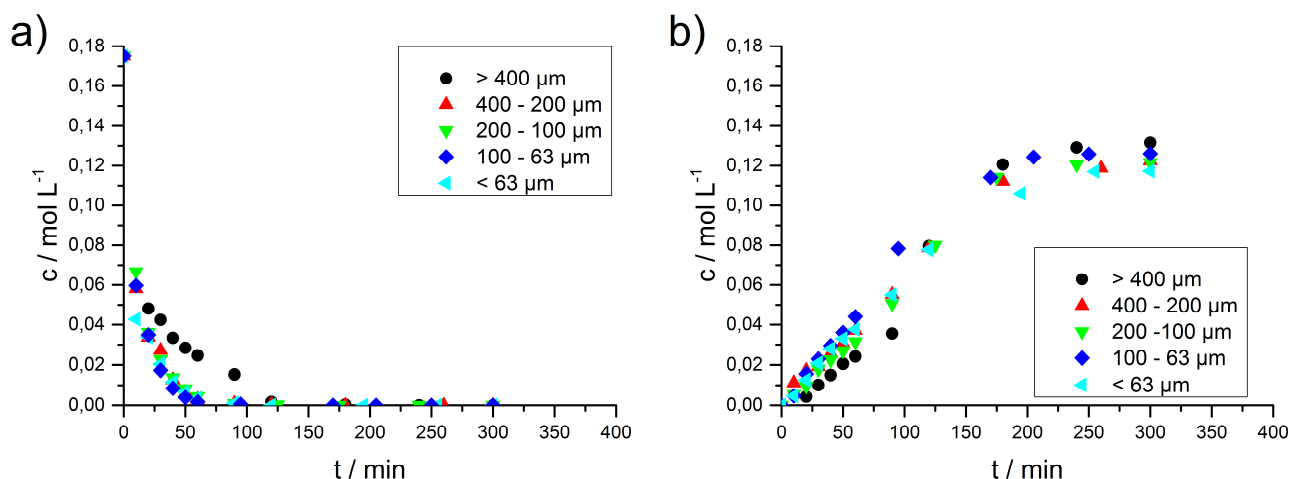


Abbildung 63: Untersuchung auf Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion über eine Variation der Partikelgröße des Katalysators. Konzentrationsverlauf von a) Citronellal und b) Mentholen. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Eine Zerkleinerung der Katalysatorpartikel während der Reaktion könnte den steileren Anstieg der Bildung von Mentholen bei Katalysatorpartikeln $> 400 \mu\text{m}$ nach einer Reaktionszeit von 150 min erklären. Ein genauer Blick auf die Verteilung der Selektivitäten nach einer Reaktionszeit von 2 h in Abbildung 64 zeigt einen leichten Anstieg der addierten Selektivität zu Mentholen und Isopulegolen mit steigender Partikelgröße, während die Selektivität zu den Hydrierprodukten abnimmt.

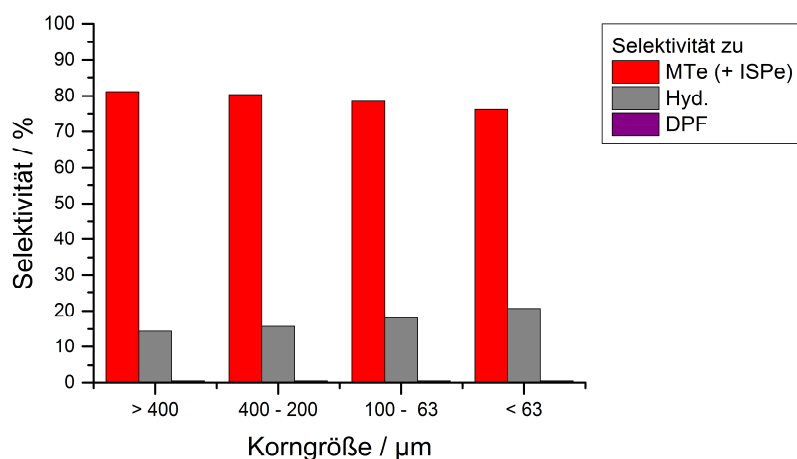


Abbildung 64: Einfluss der Korngröße des Katalysators auf die Produktzusammensetzung nach 2 h in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Um eine Limitierung durch Porendiffusion auszuschließen, wurde bei den Experimenten zur Untersuchung der Kinetik mit Katalysatorpartikeln $< 100 \mu\text{m}$ gearbeitet.

Zur Untersuchung der Stofftransportlimitierung durch **Filmdiffusion** wurde die Rührgeschwindigkeit im Bereich von 120 rpm bis 1250 rpm bei ansonsten gleichen Bedingungen variiert. Wie in Abbildung 65 dargestellt, zeigen sich nahezu identische Reaktionsgeschwindigkeiten für Rührgeschwindigkeiten

von > 500 rpm. Eine Stofftransportlimitierung durch Filmdiffusion kann ab dieser Rührgeschwindigkeit ausgeschlossen werden.

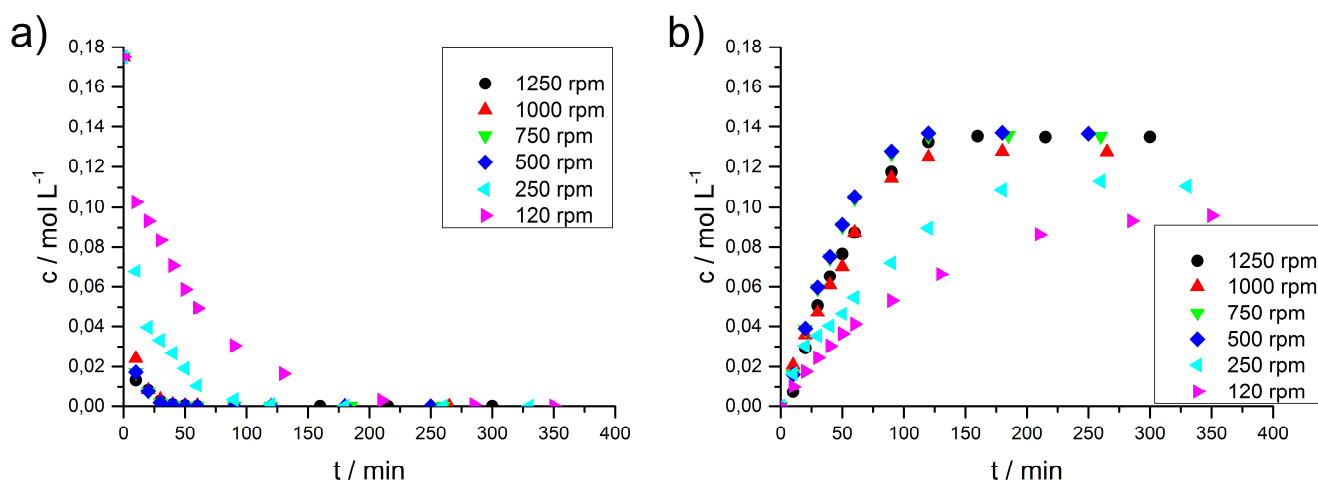


Abbildung 65: Untersuchung auf Stofftransportlimitierung durch Filmdiffusion über eine Variation der Rührgeschwindigkeit. Konzentrationsverlauf von a) Citronellal und b) Mentholen. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Wie in Abbildung 66 dargestellt ist ein deutlicher Anstieg der Defunktionalisierungsprodukte bei niedrigeren Rührgeschwindigkeiten zu erkennen. Es kann angenommen werden, dass in diesem diffusionskontrollierten Bereich die gebildeten Isopulegole und Menthole nicht schnell genug weiter in die Lösung transportiert werden können und dadurch am Katalysator weiter abgebaut werden.

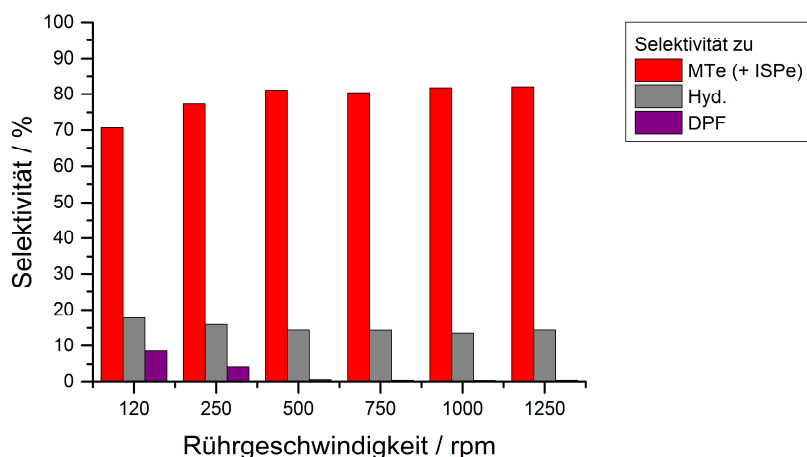


Abbildung 66: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Produktzusammensetzung nach 120 min in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Die Variation von Korngröße des Katalysators sowie Rührgeschwindigkeit zeigen zusammenfassend, dass ab Rührgeschwindigkeiten von > 500 rpm sowie Korngrößen < 400 μm eine Stofftransportlimitierung experimentell ausgeschlossen werden kann. Somit ist bei allen durchgeführten Versuchen mit einer Rührgeschwindigkeit von 1000 rpm und einer Korngröße von < 100 μm eine

Limitierung durch Porendiffusion experimentell ausgeschlossen. Trotz der experimentellen Hinweise auf den Ausschluss von Stofftransporteinflüssen kann eine Limitierung aufgrund der *konfigurrellen Diffusion* im Zeolithen nicht ausdrücklich ausgeschlossen werden.

Variation der Reaktionsbedingungen

Vor der Modellierung wurde die Rolle der Reaktionstemperatur, Eduktkonzentration sowie des Druckes sowohl für die Gesamtreaktion als auch für die isolierten Reaktionsschritte der Eintopfsynthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25 untersucht. Um die Hydrierung von Citronellal sowie der Isopulegole zu unterbinden, fand die Cyclisierung von Citronellal unter Argon statt. Um die Hydrierung der Isopulegole isoliert zu betrachten, wurden diese als Edukt eingesetzt.

Der Einfluss der **Reaktionstemperatur** wurde in einem Bereich von 40 °C bis 120 °C bzw. 110 °C untersucht. Sowohl für die Cyclisierung von Citronellal (Abbildung 67a) als auch für die Hydrierung der Isopulegole (Abbildung 67b) führt eine Temperaturerhöhung zu einer deutlich gesteigerten Aktivität. Während ein gleichmäßiger Anstieg der Aktivität für die Hydrierung der Isopulegole beobachtet wird, verläuft der Anstieg der Aktivität der Cyclisierung von Citronellal zwischen 80 °C und 100 °C deutlich stärker aus als bei den niedrigeren Temperaturen. Sowohl bei der isolierten Cyclisierung von Citronellal als auch bei der isolierten Hydrierung der Isopulegole werden Selektivitäten von > 97 % erreicht, lediglich geringe Konzentrationen an p-Menthadienen sowie Dimeren werden detektiert. Wie bereits in Kapitel 5.3.3 beschrieben setzt bei Temperaturen von > 100 °C eine verstärkte Defunktionalisierung ein, was zu einem Abbau der Isopulegole und Menthole führt.

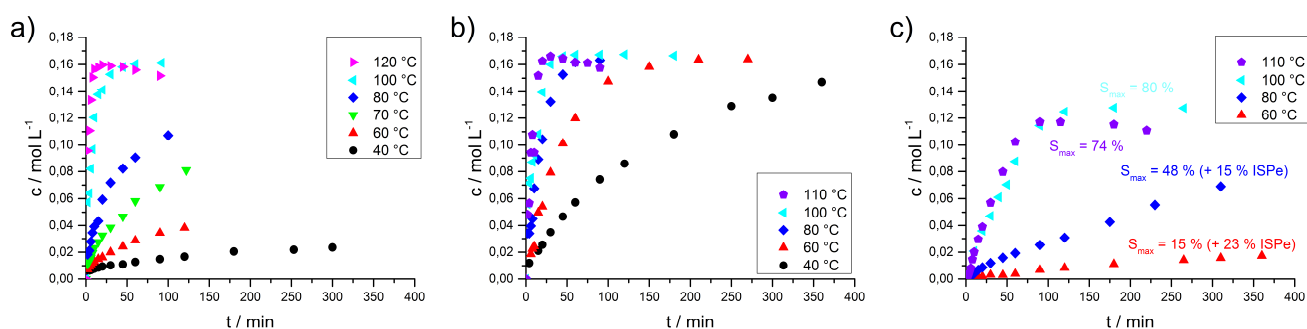


Abbildung 67: Einfluss der Temperatur auf a) die Bildung der Isopulegole aus Citronellal unter Ar-Atmosphäre, b) die Bildung der Menthole aus Isopulegolen sowie c) die Bildung der Menthole aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal bzw. Isopulegole; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 40 °C – 120 °C; 25 bar.

Betrachtet man die Gesamtreaktion von Citronellal zu Mentholen ist, wie bereits anhand eines 2%Ru/H-BEA-150-Katalysators in Kapitel 5.3.3 beschrieben, eine starke Abhängigkeit der Produktzusammensetzung zu erkennen. Eine verlangsamte Cyclisierung von Citronellal bei niedrigeren Temperaturen führt zu einer verstärkten Hydrierung von Citronellal zu Citronellol und 3,7-Dimethyl-1-octanol. Die Selektivitäten zu den Mentholen steigen somit von 15 % bei 60 °C auf 80 %

bei 110 °C. Verglichen mit den Ergebnissen an 2%Ru/H-BEA-150 fallen an 1%Ru/H-BEA-25 die Unterschiede hingegen weniger deutlich aus.

Die **Masse an Edukt** wurde in einem Bereich von 2,5 g bis 10 g variiert, was Konzentrationen von 0,1 mol L⁻¹ bis 0,39 mol L⁻¹ entspricht. In folgender Abbildung ist die Bildungsgeschwindigkeit der Isopulegole aus Citronellal (Abbildung 68a), der Menthole aus Isopulegol (Abbildung 68b) sowie die Bildungsgeschwindigkeit der Menthole aus Citronellal (Abbildung 68c) dargestellt.

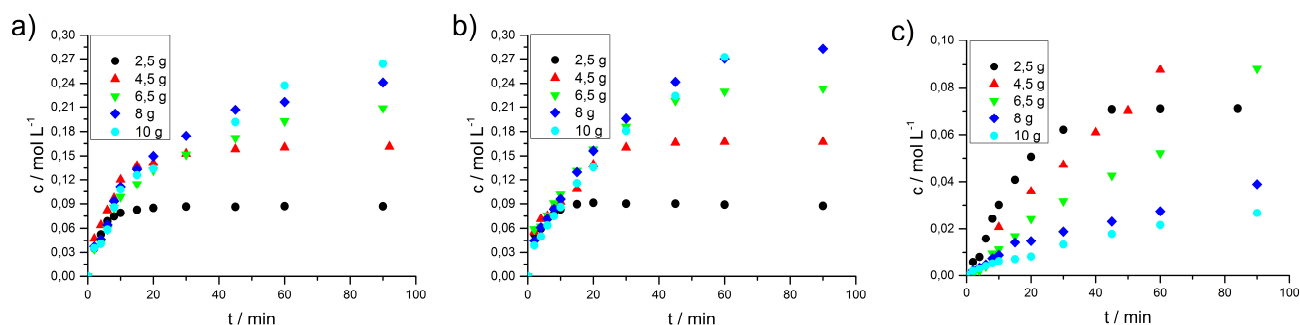


Abbildung 68: Einfluss der Eduktmenge auf a) die Bildung der Isopulegole aus Citronellal unter Ar- Atmosphäre, b) die Bildung der Menthole aus Isopulegolen sowie c) die Bildung der Menthole aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 2,5 g – 10 g Citronellal bzw. Isopulegole; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Werden erneut die Reaktionsschritte isoliert voneinander betrachtet, werden Selektivitäten zu Isopulegolen sowie Mentholen von > 97 % erzielt. Hierbei fällt außerdem eine von der Eduktkonzentration unabhängige Anfangsreaktionsgeschwindigkeit auf. Dies kann trotz des experimentellen Ausschlusses als Hinweise auf eine Diffusionslimitierung der Reaktion gewertet werden. Die deutlich verringerte Reaktionsgeschwindigkeit bei hohen Konzentrationen könnte ebenso auf eine Desaktivierung des Katalysators durch die Blockierung der Poren bzw. durch die Bildung von Coke zurückzuführen sein.

Der **Druck** wurde in einem Beriech von 15 bar bis 40 bar für die Hydrierung der Isopulegole sowie in der Gesamtreaktion variiert. Wie erwartet und auch für 2%Ru/H-BEA-150 bereits in Kapitel 5.3.3 diskutiert, steigt die Aktivität mit dem Druck. Während Isopulegole nahezu quantitativ in Menthole überführt werden (Abbildung 69a), zeigt sich bei der Gesamtreaktion (Abbildung 69b) erneut eine starke Abhängigkeit der Selektivitäten. Während bei einem Druck von 40 bar Selektivitäten von 73 % erreicht werden, können diese durch die Verringerung des Druckes auf 15 bar auf 80 % gesteigert werden.

Unabhängig vom Druck, der Temperatur oder der Eduktmenge werden in den Teilschritten der Reaktion, der Cyclisierung von Citronellal sowie der Hydrierung der Isopulegole, Selektivitäten von > 97 % erreicht. Trotz der sehr guten Menthol-Selektivität von > 90 % in einer Eintopf-Synthese ausgehend von Citronellal wird deutlich, dass aus wirtschaftlicher Sicht ein zweistufiges Verfahren vorteilhaft ist.

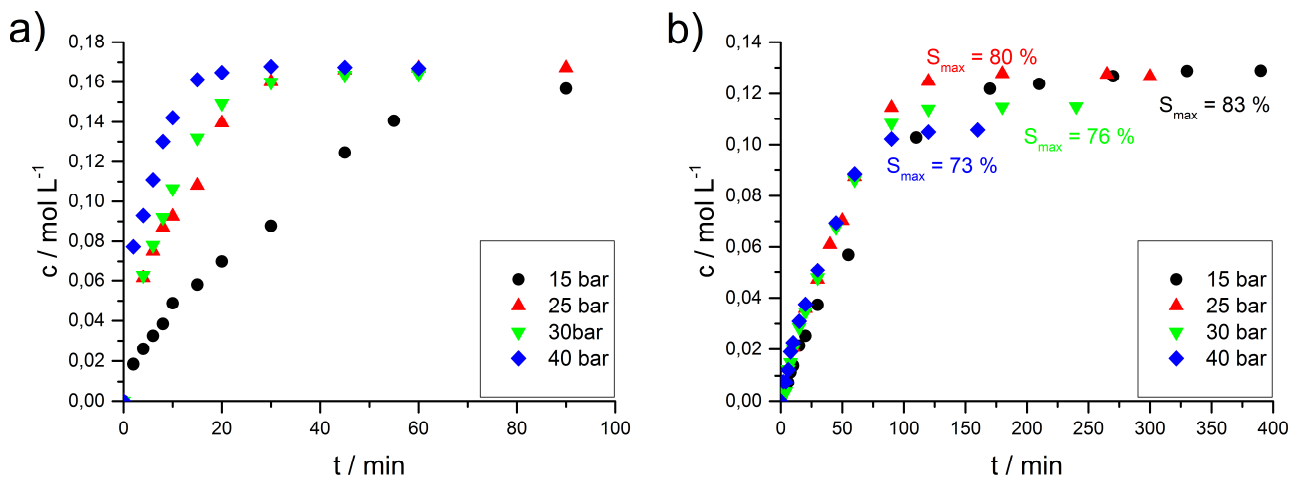


Abbildung 69: Einfluss des Druckes auf a) die Bildung der Menthole aus Isopulegolen sowie b) die Bildung der Menthole aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal bzw. Isopulegole; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Kinetische Modellierung

Aufbauend auf den oben genannten Ergebnissen wird die Kinetik der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25 modelliert. Durch Minimierung der Zielfunktion Q , der Summe der Fehler-Quadrate, wurde eine Parameterschätzung durchgeführt.

$$Q = \sum (y_{exp} - y_{est})^2 \cdot w \quad 5-3$$

Dabei ist y_{exp} die experimentell bestimmte Konzentration einer Komponente, y_{est} die über das verwendete Modell geschätzte Konzentration sowie w ein Wichtungsfaktor, mit welchem die einzelnen experimentellen Daten unterschiedlich gewichtet werden können. Im vorliegenden Fall wird letzterer auf 1 festgelegt, mit Ausnahme für die Konzentration des Edukts Citronellal mit $w = 0,1$. Dieser Unterschied soll die aus der schnellen Reaktion resultierende große Fehlerbehaftung der Citronellal-Konzentration ausgleichen.

Das Reaktionsvolumen nimmt durch die Probennahme im Laufe der Reaktion kontinuierlich ab, während der Katalysator aufgrund einer Filterkerze in der Reaktionslösung verbleibt. Die dadurch ansteigende Konzentration des Katalysators $c_{Katalysator}$ wird über folgende Gleichung berücksichtigt.

$$c_{Katalysator,t} = \frac{m_{Katalysator}}{V_{Flüssigkeit,0} - (V_{Probe} \cdot n)} \quad 5-4$$

Hierbei ist $V_{Flüssigkeit,0}$ das Volumen der Reaktionslösung zu Beginn der Reaktion, n die Anzahl der entnommenen Proben sowie V_{Probe} das Volumen einer Probe. Hierbei wird ein Probenvolumen von 0,5 mL angenommen.

Das Reaktionsnetzwerk umfasst neben dem Edukt Citronellal sowie den jeweils vier Isopulegol- und Mentholdiastereomeren die aus der Hydrierung von Citronellal stammenden Produkte Citronellol, Dihydrocitronellal und 3,7-Dimethyl-1-octanol sowie Dimerisierungs- und Defunktionalisierungsprodukte. Um alle Parameter trotz der großen Anzahl verlässlich schätzen zu können, wurden folgende Vereinfachungen/Annahmen getroffen:

- I. Die Cyclisierung findet ausschließlich am Zeolithen statt, Hydrierungen von Isopulegolen sowie Citronellal nur am Ruthenium. Somit existieren für jede Komponente zwei Adsorptionskoeffizienten. Dabei steht K_{iZ} für den Adsorptionskoeffizienten der Komponente i am Zeolithen sowie K_{iR} für den Adsorptionskoeffizienten der Komponente i an Ruthenium.
- II. Erste Parameterschätzungen zeigten, dass die Adsorptionskoeffizienten der Isopulegole am Zeolith K_{ISP1} und Ruthenium K_{ISP2} sowie der Adsorptionskoeffizient von Citronellal am Zeolithen K_{CAL1} sowie am Ruthenium K_{CAL2} um mehrere Zehnerpotenzen größer sind als die übrigen. Somit werden alle anderen Adsorptionskoeffizienten nicht mit einbezogen.
- III. Eine Rückreaktion wurde in eigenen Untersuchungen sowie in der Literatur [97, 153, 202] nicht beobachtet und werden aus diesem Grund nicht in die Modellierung einbezogen.
- IV. Da neoiso-Isopulegol und neoiso-Menthol in den Experimenten nicht detektiert werden, werden diese Komponenten in der Modellierung nicht beachtet.
- V. Die Cyclisierung von Citronellal wird von nur einer Geschwindigkeitskonstanten k_{cyc1} beschrieben. In Abbildung 70 ist die Konzentration von neo-Isopulegol und iso-Isopulegol in Abhängigkeit der Konzentration von Isopulegol sowie neo-Menthol und iso-Menthol in Abhängigkeit der Konzentration von Menthol dargestellt. Wie zu erkennen, ändert sich das Verhältnis der Diastereomere während der Reaktion nicht. Daher kann die Verteilung der Diastereomere über das experimentell bestimmte Verhältnis $ISP : n-ISP : i-ISP$ von 70 : 25 : 5 beschrieben werden.

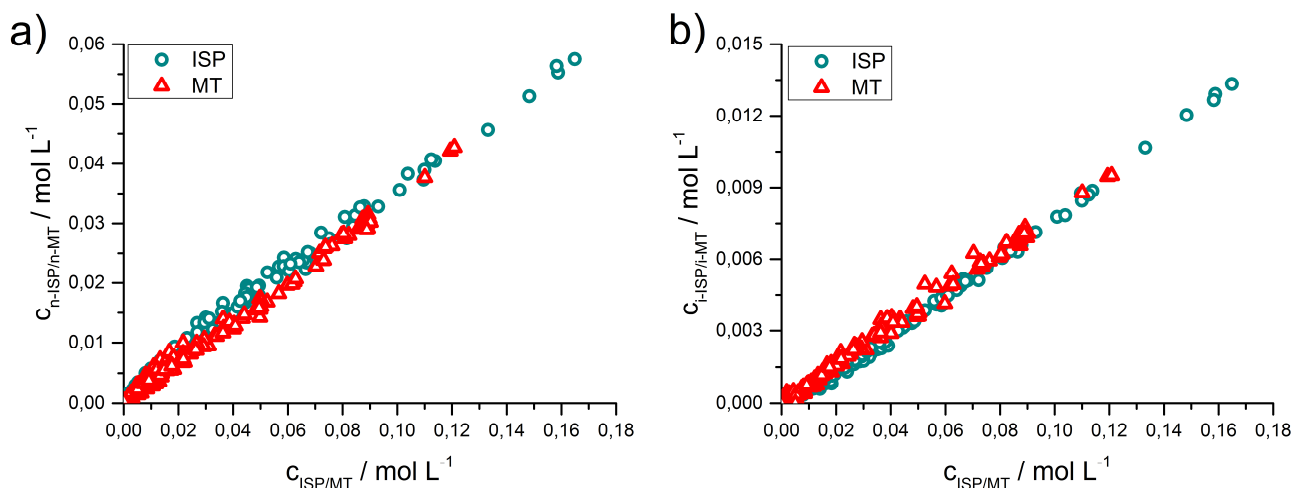


Abbildung 70: Konzentration von a) neo-Isopulegol bzw. neo-Menthol und b) iso-Isopulegol bzw. iso-Menthol in Abhängigkeit der Konzentration von Isopulegol bzw. Menthol.

- VI. Die Adsorptionskoeffizienten der unterschiedlichen Diastereomere von Isopulegol haben gleiche Werte ($K_{ISP} = K_{n-ISP} = K_{i-ISP} = K_{ISP_s}$).
- VII. Analog zu VI.) haben die unterschiedlichen Diastereomere von Menthol gleiche Adsorptionskoeffizienten ($K_{MT} = K_{n-MT} = K_{i-MT} = K_{MT_s}$).
- VIII. Die Konzentration von Wasserstoff in der Reaktionslösung wird nach *Brunner et al.* [193] berechnet.
- IX. Die Hydrierung der Isopulegole wird von nur einer Geschwindigkeitskonstanten k_{hydISP} beschrieben.
- X. Das verwendete kinetische Modell basiert auf einem *Langmuir-Hinshelwood*-Ansatz mit dissoziativer Adsorption von Wasserstoff an Ruthenium (Kapitel 2.2.2).
- XI. Aufbauend auf den Erkenntnissen aus Kapitel 5.3.3 wird die Defunktionalisierung der Menthole wird über einen Ansatz erster Ordnung beschrieben.
- XII. Aufgrund der in Kapitel 5.3.2 gewonnenen Erkenntnisse wird die Defunktionalisierung der Isopulegole sowie die Defunktionalisierung der Diastereomere Menthol sowie iso-Menthol vernachlässigt. Ausschließlich neo-Menthol wird zu p-Menthenen sowie p-Menthanen abgebaut.
- XIII. Die Dimerisierung wird über einen Ansatz zweiter Ordnung beschrieben.
- XIV. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten folgt einem *Arrhenius*-Ansatz:

$$k_{i,j} = k_{0i,j} \cdot \exp\left(\frac{-E_i}{R \cdot T}\right) \quad 5-5$$

Aufbauend auf diesen Annahmen basiert das Modell auf zwölf unterschiedlichen Komponenten, acht Geschwindigkeitskonstanten $k_{i,j}$ sowie Aktivierungsenergien E_i und fünf Adsorptionskoeffizienten $K_{i,j}$. Es ergeben sich somit 21 zu schätzende Parameter. In Abbildung 71 ist das schematische Reaktionsnetzwerk, auf welchem die Modellierung basiert, dargestellt.

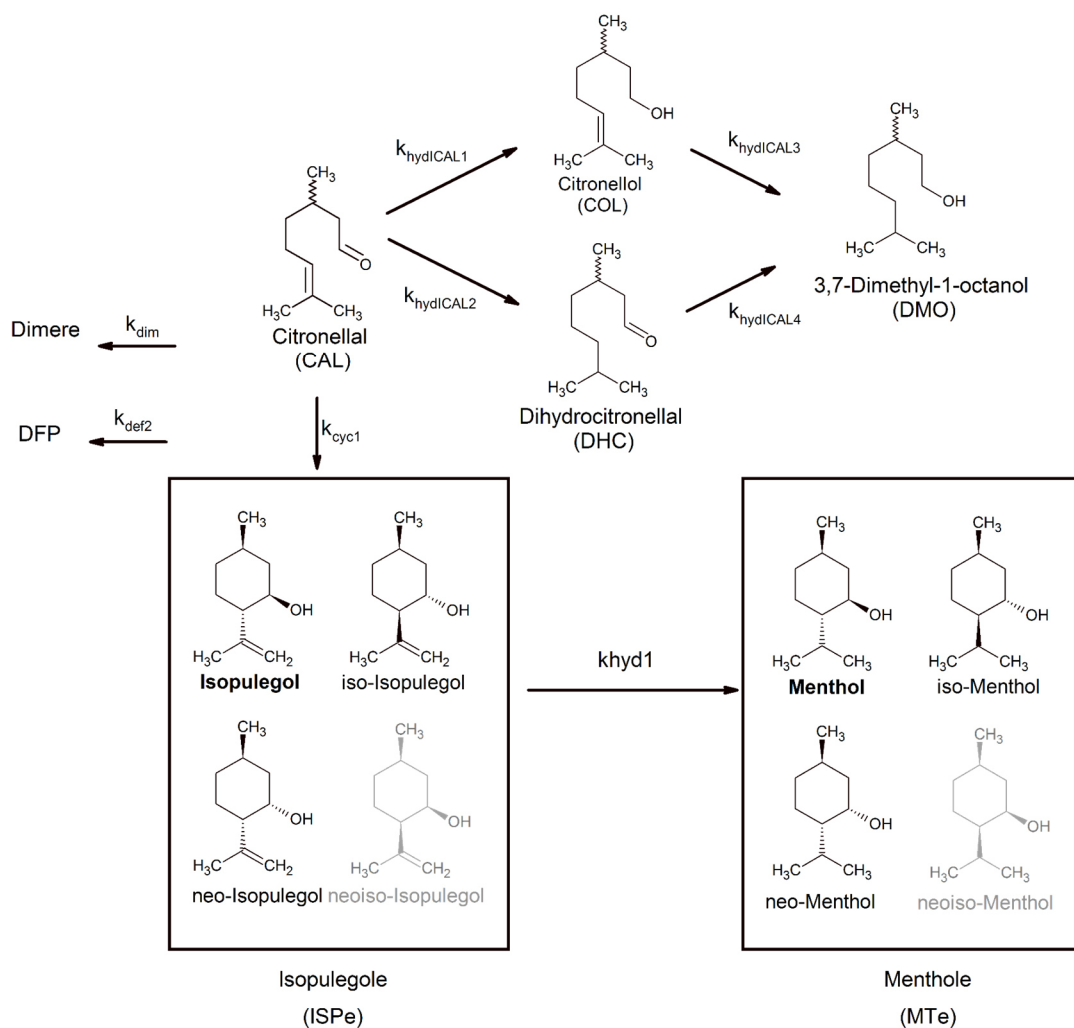


Abbildung 71: Reaktionsnetzwerk der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal als Basis für die kinetische Modellierung.

Für die **Cyclisierung von Citronellal** ergeben sich somit folgende Geschwindigkeitsgesetze.

$$r_{\text{cyc1}} = \frac{0,7 \cdot k_{\text{cyc1}} \cdot c_{\text{CAL}}}{1 + K_{\text{CAL1}} \cdot c_{\text{CAL}} + K_{\text{ISP1}} \cdot (c_{\text{ISP}} + c_{\text{n-ISP}} + c_{\text{i-ISP}})} \quad 5-6$$

$$r_{\text{cyc2}} = \frac{0,25 \cdot k_{\text{cyc1}} \cdot c_{\text{CAL}}}{1 + K_{\text{CAL1}} \cdot c_{\text{CAL}} + K_{\text{ISP1}} \cdot (c_{\text{ISP}} + c_{\text{n-ISP}} + c_{\text{i-ISP}})} \quad 5-7$$

$$r_{\text{cyc3}} = \frac{0,05 \cdot k_{\text{cyc1}} \cdot c_{\text{CAL}}}{1 + K_{\text{CAL1}} \cdot c_{\text{CAL}} + K_{\text{ISP1}} \cdot (c_{\text{ISP}} + c_{\text{n-ISP}} + c_{\text{i-ISP}})} \quad 5-8$$

Die **Hydrierung der Isopulegole** sowie von **Citronellal** bzw. **Citronellol** und **Dihydrocitronellal** findet an den Metallzentren des Katalysators statt. Es wird von einer Adsorption beider Edukte sowie einer dissoziativen Adsorption von Wasserstoff ausgegangen. Für die Hydrierung der Isopulegole wird nur eine Geschwindigkeitskonstante benötigt. Ähnliche Ansätze wurden bereits von Wörz [24] für die

Hydrierung von Citronellal an Pd/SiO₂ sowie von *Singh et al.* [170] für die Hydrierung von Citral an Pt/TiO₂ verwendet.

$$r_{hyd1} = \frac{k_{hyd1} \cdot c_{ISP} \cdot \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{CAL2} \cdot c_{CAL} + K_{ISP2} \cdot (c_{ISP} + c_{n-ISP} + c_{i-ISP}) + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{H_2}})^2} \quad 5-9$$

$$r_{hyd2} = \frac{k_{hyd1} \cdot c_{n-ISP} \cdot \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{CAL2} \cdot c_{CAL} + K_{ISP2} \cdot (c_{ISP} + c_{n-ISP} + c_{i-ISP}) + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{H_2}})^2} \quad 5-10$$

$$r_{hyd3} = \frac{k_{hyd1} \cdot c_{i-ISP} \cdot \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{CAL2} \cdot c_{CAL} + K_{ISP2} \cdot (c_{ISP} + c_{n-ISP} + c_{i-ISP}) + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{H_2}})^2} \quad 5-11$$

$$r_{hydCAL1} = \frac{k_{hydCAL1} \cdot c_{CAL} \cdot \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{CAL2} \cdot c_{CAL} + K_{ISP2} \cdot (c_{ISP} + c_{n-ISP} + c_{i-ISP}) + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{H_2}})^2} \quad 5-12$$

$$r_{hydCAL2} = \frac{k_{hydCAL2} \cdot c_{CAL} \cdot \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{CAL2} \cdot c_{CAL} + K_{ISP2} \cdot (c_{ISP} + c_{n-ISP} + c_{i-ISP}) + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{H_2}})^2} \quad 5-13$$

$$r_{hydCAL3} = \frac{k_{hydCAL3} \cdot c_{COL} \cdot \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{CAL2} \cdot c_{CAL} + K_{ISP2} \cdot (c_{ISP} + c_{n-ISP} + c_{i-ISP}) + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{H_2}})^2} \quad 5-14$$

$$r_{hydCAL4} = \frac{k_{hydCAL4} \cdot c_{DHC} \cdot \sqrt{c_{H_2}}}{(1 + K_{CAL2} \cdot c_{CAL} + K_{ISP2} \cdot (c_{ISP} + c_{n-ISP} + c_{i-ISP}) + \sqrt{c_{H_2} \cdot K_{H_2}})^2} \quad 5-15$$

Defunktionalisierung und **Dimerisierung** spielen am gegebenen Katalysatorsystem nur eine untergeordnete Rolle (Selektivitäten jeweils maximal 1 % - 2 %), wie oben beschrieben werden für diese Reaktionen Potenzansätze 1. bzw. 2. Ordnung angenommen.

$$r_{def} = k_{def2} \cdot c_{n-MT} \quad 5-16$$

$$r_{dim} = k_{dim} \cdot c_{CAL}^2 \quad 5-17$$

Für die Bildung bzw. den Abbau der verschiedenen Komponenten ergeben sich somit folgende Zusammenhänge:

$$d_{CAL} = -(r_{cyc1} + r_{cyc2} + r_{cyc3} + r_{hydCAL1} + r_{hydCAL2} + r_{dim}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-18$$

$$d_{ISP} = (r_{cyc1} - r_{hyd1}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-19$$

$$d_{n-ISP} = (r_{cyc2} - r_{hyd2}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-20$$

$$d_{i-ISP} = (r_{cyc3} - r_{hyd3}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-21$$

$$d_{MT} = r_{hyd1} \cdot c_{cat,t} \quad 5-22$$

$$d_{n-MT} = (r_{hyd2} - r_{def2}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-23$$

$$d_{i-MT} = r_{hyd3} \cdot c_{cat,t} \quad 5-24$$

$$d_{DFP} = r_{def2} \cdot c_{cat,t} \quad 5-25$$

$$d_{COL} = (r_{cycCAL1} - r_{hydCAL3}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-26$$

$$d_{DHC} = (r_{cycCAL2} - r_{hydCAL4}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-27$$

$$d_{DMO} = (r_{cycCAL3} + r_{hydCAL4}) \cdot c_{cat,t} \quad 5-28$$

$$d_{Dimer} = r_{dim} \cdot c_{cat,t} \quad 5-29$$

In Tabelle 17 sind die aus der Parameterschätzung erhaltenen Werte der Gleichgewichtskonstanten, präexponentiellen Faktoren sowie Aktivierungsenergien der Teilreaktionen aufgeführt. Die experimentell ermittelten Werte konnten zu 94,35 % durch das Modell beschrieben werden.

Trotz der großen Anzahl an Parametern werden die meisten mit geringer Fehlerbehaftung geschätzt. Die großen Fehler für die Werte von E_{def2} und E_{dim1} sind auf die nur geringen Konzentrationen der Komponenten (Selektivitäten jeweils maximal 2 %) zurückzuführen und fallen demnach für die Beschreibung der Gesamtreaktion kaum ins Gewicht. Aufgrund der hohen Parameteranzahl lassen sich Korrelationen zwischen verschiedenen Parametern finden, beispielsweise zwischen k_{cyc1} und K_{ISP1} . Die Korrelationsmatrix sowie alle Sensitivitätsplots sind im Anhang in Kapitel 9.7.1 zu finden. Werden nun die kinetischen Parameter der Modellierung aus Tabelle 17 verglichen, so fällt zunächst auf, dass das Intermediat Isopulegol sowohl am Zeolithen als auch an Ruthenium die größten Adsorptionskonstanten mit $K_{ISP1} = 1600 \text{ L mol}^{-1}$ sowie $K_{ISP2} = 153 \text{ L mol}^{-1}$ aufweist. Diese starke Adsorption von Isopulegol kann mit dessen chemischer Struktur begründet werden. Während Citronellal sowie dessen Hydrierprodukte kettenförmig vorliegen, handelt es sich bei Isopulegol um „cyclisiertes Citronellal“ und somit um ein Molekül mit sterisch höherem Anspruch. Verglichen mit Menthol kann Isopulegol über seine ungesättigte Bindung mit dem Zeolithen und Ruthenium wechselwirken. Die geschätzte Aktivierungsenergie der Cyclisierung von Citronellal liegt bei 104 kJ mol^{-1} und somit deutlich höher als die der Hydrierung mit $72,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. 79 kJ mol^{-1} . Dies führt folgerichtig zu der oben beschriebenen verstärkten Bildung von Citronellol, Dihydrocitronellal und 3,7-Dimethyl-1-octanol bei niedrigen Temperaturen.

Tabelle 17: Ergebnisse der Kinetik-Modellierung: Berechnete Werte der Adsorptionskonstanten $K_{i,j}$, präexponentiellen Faktoren $k_{i,j}$ sowie Aktivierungsenergien E_i

#	Parameter (Einheit)	Abschätzung	Standard-Fehler	Relativer Standard-Fehler / %
1	k_{cyc1} (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	1650	446	27,1
2	k_{hyd1} (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	4990	998	20
3	k_{def2} (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	0,206	0,048	23,4
4	$k_{hydCAL1}$ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	2400	464	19,3
5	$k_{hydCAL2}$ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	559	115	20,6
6	$k_{hydCAL3}$ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	6540	1330	20,4
7	$k_{hydCAL4}$ (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	2,17	3,36	154,8
8	k_{dim1} (mol L ⁻¹ min ⁻¹)	0,963	0,258	26,8
9	K_{CAL1} (L mol ⁻¹)	49,5	14,4	29,1
10	K_{CAL2} (L mol ⁻¹)	8,03	1,61	20
11	K_{ISP1} (L mol ⁻¹)	1600	459	28,8
12	K_{ISP2} (L mol ⁻¹)	153	15,5	10,2
13	K_{H2} (L mol ⁻¹)	9,22	5,03	54,5
14	E_{cyc1} (kJ mol ⁻¹)	104	2,65	2,5
15	E_{hyd1} (kJ mol ⁻¹)	80,1	1,68	2,1
16	E_{def2} (kJ mol ⁻¹)	87,8	52,6	59,9
17	$E_{hydcal1}$ (kJ mol ⁻¹)	72,7	2,6	3,6
18	$E_{hydcal2}$ (kJ mol ⁻¹)	79	5,59	7,1
19	$E_{hydcal3}$ (kJ mol ⁻¹)	81,3	33,1	4,1
20	$E_{hydcal4}$ (kJ mol ⁻¹)	85	480	565
21	E_{dim1} (kJ mol ⁻¹)	93,3	143	152,9

Der Konzentrationsverlauf von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie der Hydrierprodukte von modellierten Konzentrationsverlauf aller Komponenten den experimentell bestimmten Konzentrationen gegenüber, während in Abbildung 73 die jeweiligen Isopulegol- und Menthol-Diastereomere sowie die Hydrierprodukte von Citronellal einzeln aufgeführt sind. Die Grenzen des Modells kommen jedoch bei sehr niedrigen (hohe Konzentration, niedrige Temperatur sowie niedriger Druck) und bei sehr hohen (niedrige Konzentration, hohe Temperatur sowie hoher Druck) Reaktionsgeschwindigkeiten zu tragen. Wie schon in Abbildung 67 sowie in Kapitel 5.3.3 in Abbildung 46 beschrieben, nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit ab einer Temperatur von 80 °C deutlich stärker zu als bei niedrigeren Temperaturen. Gleiches Verhalten ist auch im Einfluss der Eduktkonzentration in Abbildung 68 zu erkennen. Eine mögliche Änderung des Reaktionsmechanismus kann somit nicht über einen einfachen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz beschrieben werden. Mögliche Gründe hierfür können in einer Desaktivierung des Katalysators durch Verkokung oder die Blockierung der Aktivzentren durch sterisch anspruchsvolle Dimere gefunden werden oder auch am Einfluss von Diffusionsvorgängen liegen.

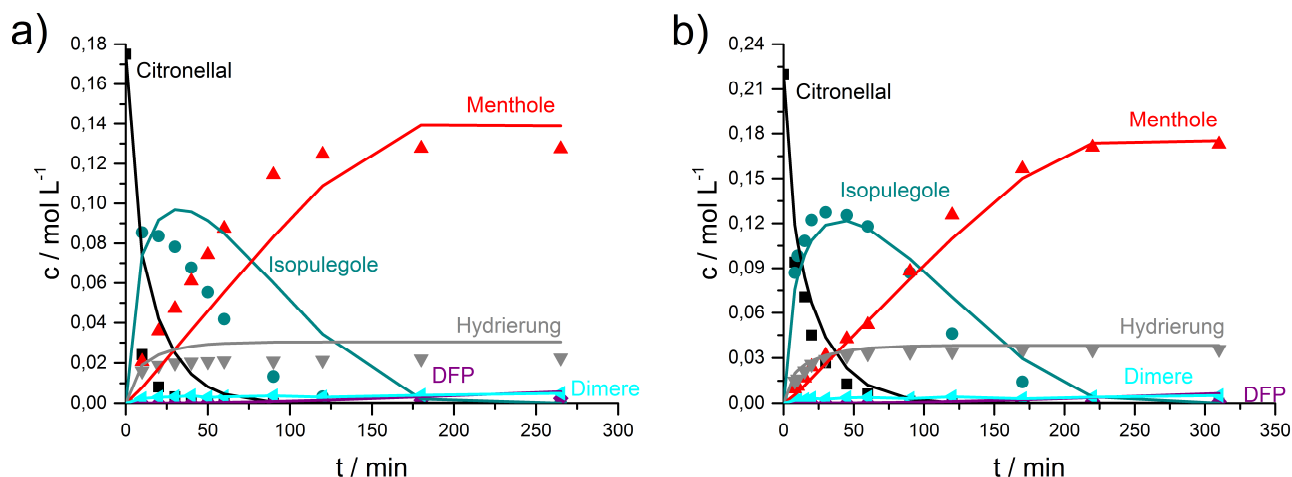


Abbildung 72: Experimentell bestimmte (Punkt) vs. im Modell berechnete (Linie) Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukte im Verlauf der Zeit an 1%Ru/H-BEA-25 bei einer Eduktkonzentration von a) 0,175 mol L⁻¹ und b) 0,22 mol L⁻¹. Reaktionsbedingungen: 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

Diese Abbildungen zeigen deutlich, dass die Kinetik der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an Ru/H-BEA über einen klassischen Langmuir-Hinshelwood-Ansatz basierend auf unterschiedlichen Aktivzentren für Cyclisierung und Hydrierung beschrieben werden kann. Durch die ermittelten stark unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Cyclisierung sowie die Hydrierung von Citronellal kann die starke Temperaturabhängigkeit der Reaktion erklärt werden.

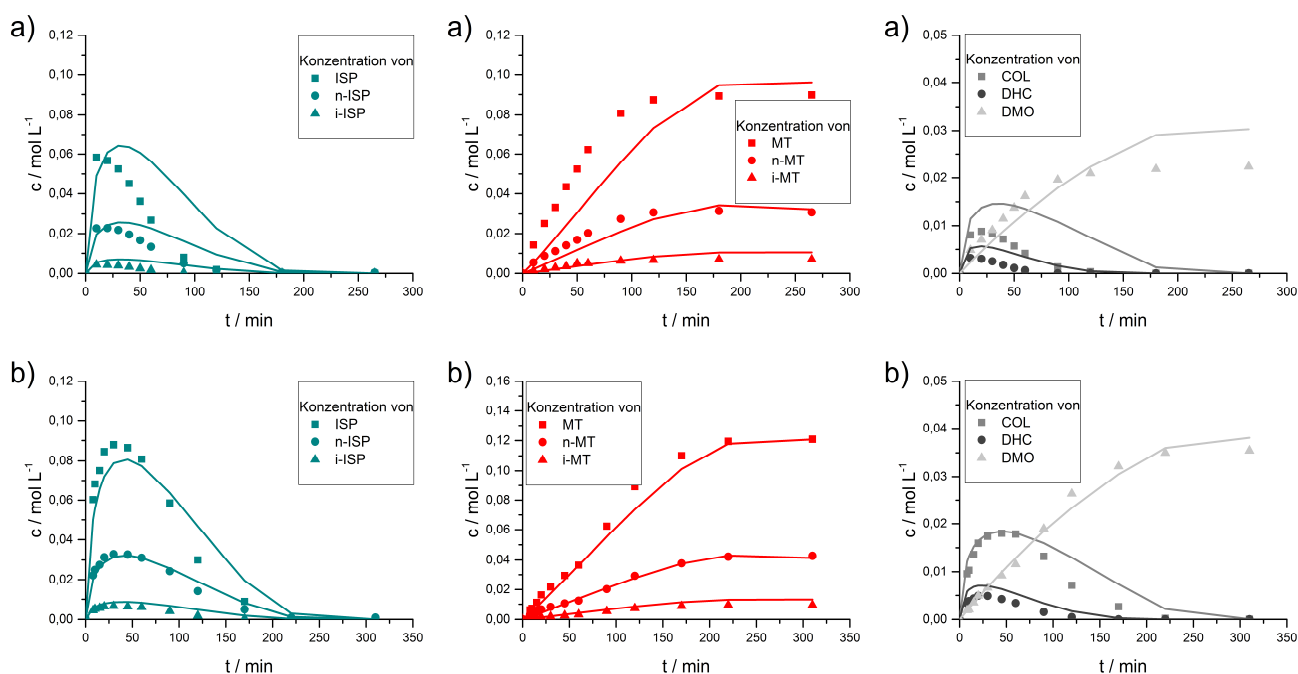


Abbildung 73: Experimentell bestimmte (Punkt) vs. im Modell berechnete (Linie) Konzentration der unterschiedlichen Isopulegol-Diastereomere, Menthol-Diastereomere sowie der Hydrierprodukte von Citronellal im Verlauf der Zeit an 1%Ru/H-BEA-25 bei einer Eduktkonzentration von a) 0,175 mol L⁻¹ und b) 0,22 mol L⁻¹. Reaktionsbedingungen: 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.

6 Zusammenfassung

Menthol ist aufgrund seines charakteristischen Geruchs und Geschmacks sowie kühlenden Effektes neben Vanillin und verschiedenen Zitrusdüften eine der bedeutendsten Aromachemikalien. Anwendung findet Menthol in Zahnpasta, Arzneimitteln, Zigaretten sowie in Kosmetika, Süßwaren und Kaugummi [7]. Aufgrund der drei asymmetrischen Kohlenstoffatome existieren vier Diastereomerenpaare, demzufolge insgesamt acht unterschiedliche Menthole. Jedoch hat nur eines davon die charakteristischen Eigenschaften und ist somit von industriellem Interesse. Der größte Teil des verwendeten (-)-Menthols wird noch immer über Extraktion aus natürlichen Quellen sowie über homogen katalysierte Prozesse gewonnen. Daher ist ein heterogen katalysierter Prozess zur Herstellung der wertvollen Aromachemikalie Menthol von großem Interesse. Vorteile gegenüber den bisher großtechnisch homogen katalysierten Prozessen liegen in der Vermeidung kostenintensiver homogener Liganden sowie deren aufwendiger Abtrennung [7, 10]. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein auf heterogenen Katalysatoren basierender Prozess zur enantiomerenreinen sowie diastereoselektiven Herstellung von (-)-Menthol entwickelt. Dieser dreistufige Prozess basiert auf dem großtechnisch zugänglichen α,β -ungesättigten Aldehyd Citral. Im ersten Schritt wird dessen konjugierte C=C-Bindung hydriert, das entstehende Citronellal wird zu Isopulegol cyclisiert und anschließend zu Menthol hydriert. Hierbei wurde neben der Verminderung von unerwünschten Nebenprodukten (Konkurrenzhydrierung, Defunktionalisierung und Dimerisierung) Augenmerk auf die stereochemischen Herausforderungen gelegt. Im ersten Schritt wird Citral enantioselektiv zu (+)-Citronellal hydriert, während im nächsten Schritt Citronellal diastereoselektiv zu Isopulegol umgesetzt wird. Der Gesamtprozess ist in Abbildung 74 dargestellt.

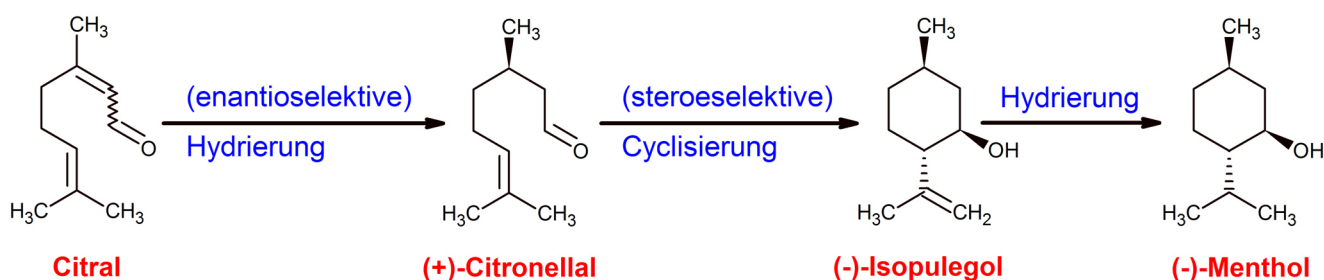


Abbildung 74: Schematische Darstellung der Teilschritte der Umsetzung von Citral zu Menthol.

Um die enantioselektive Hydrierung von Citral zu realisieren (Kapitel 5.1), wurde im Rahmen dieser Arbeit ein modifizierter *SCILL*-Katalysator entwickelt. Dazu wird R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin und Trifluoressigsäure in der ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazoliumtetrafluorborat [BMIM][BF₄] gelöst und auf einen Pd/SiO₂-Katalysator aufgebracht. Die ionische Flüssigkeit soll zum einen die Hydrierung von Citronellal unterdrücken und zum zweiten den Modifier auf dem Katalysator fixieren. Über diesen Weg kann (+)-Citronellal mit einer Ausbeute von 76 % sowie einem

Enantiomerenüberschuss von 61 % unter Verwendung von Toluol als Lösemittel sowie bei einem geringen Wasserstoffdruck von 5 bar erhalten werden.

Das so gewonnene (+)-Citronellal wird im zweiten Schritt in einer intramolekularen Carbonyl-En-Reaktion zu den vier Isopulegol Diastereomeren cyclisiert (Kapitel 5.2). Es wurden feste Säuren mit unterschiedlicher Art und Anzahl saurer Zentren sowie unterschiedlicher Porengröße getestet. Die Anzahl saurer Zentren spielt nur eine untergeordnete Rolle während eine Kombination aus schwach Brønstedt- sowie stark Lewis-sauren Zentren die Cyclisierung fördert. Der Porenradius hingegen ist die maßgebliche für Aktivität und Selektivität verantwortliche Größe. Sind die Poren, wie beispielsweise von H-ZSM 5 (4,7 Å), zu klein wird die Aktivität durch eine Diffusionslimitierung merklich verringert, während bei sehr großen Poren die ebenso diffusionskontrollierte Bildung von Dimeren überhandnimmt und somit die Selektivität zu den gewünschten Isopulegolen herabsetzt. Zeolith H-BEA ist aufgrund seiner Kombination aus Lewis- und Brønstedt-sauren Zentren sowie seinen Mikroporen von 5,7 Å der optimale heterogene Katalysator. Citronellal wird nahezu quantitativ zu Isopulegolen umgesetzt. Dabei wird das gewünschte Diastereomer mit einer guten Selektivität von 70 % gebildet.

Daher wurde dieser Zeolith im nächsten Schritt in Kombination mit einem Metall als bifunktionaler Katalysator in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal eingesetzt (Kapitel 5.3). Hierbei gilt es die Diastereoselektivität des Zeolithen von 70 % zu erhalten, die Konkurrenzhydrierung von Citronellal zu unterdrücken sowie die Defunktionalisierung der Menthole und Isopulegole zu unterbinden. Während Silber und Gold nicht in der Lage sind die entstandenen Isopulegole zu Mentholen zu hydrieren, zeigen Palladium, Platin und Ruthenium hohe Aktivitäten. An Palladium werden jedoch die entstandenen Menthole verstärkt zu p-Menthenen und p-Menthanen abgebaut. An Platin und Ruthenium beladenen Zeolithen können Menthole in hohen Ausbeuten von bis zu 78 % gebildet werden (Kapitel 5.3.1). Zu Beginn dieser Arbeit war in der Literatur noch keine erfolgreiche Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an Ru/H-BEA-Katalysatoren beschrieben, daher wurden diese intensiv untersucht. Eine geringe Ruthenium-Beladung unterdrückt die Konkurrenzhydrierung von Citronellal, jedoch nimmt auch die Aktivität der Hydrierung der Isopulegole ab. Je höher der Siliciumanteil des Zeolithen, desto geringer die Bildung unerwünschter Hydrierprodukte, desto höher aber auch der Anteil der Defunktionalisierung. Es konnte gezeigt werden, dass das nicht erwünschte neo-Menthol aufgrund der ungünstigen Konfiguration (Kapitel 2.7) bevorzugt zu p-Menthenen abgebaut wird, wodurch die Diastereoselektivität scheinbar nach Erreichen der maximalen Menthol-Selektivität ansteigt. Eine Temperatur von 100 °C ist erforderlich, um zum einen die bei niedrigerer Temperatur vorherrschende Hydrierung von Citronellal zu verhindern und zum anderen die bei höheren Temperaturen vorherrschende Defunktionalisierung zu unterdrücken. Außerdem kann die Menthol Ausbeute durch einen geringen Wasserstoffdruck sowie ein Lösemittel mit geringer Wasserstofflöslichkeit gesteigert

werden. Eine hervorragende Menthol-Ausbeute von 93 %, jedoch nach einer langen Reaktionszeit von 6 h, kann mit einem mit 1 wt% Ruthenium beladenen H-BEA Zeolithen mit einem $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 25, einer Temperatur von 100 °C, einem Druck von 15 bar sowie Dioxan als Lösemittel erreicht werden. Aufgrund dessen geringeren Wasserstoff-Lösungsvermögen wird die Konzentration von Wasserstoff in der Reaktionslösung herabgesetzt, was einerseits die Konkurrenzhydrierung von Citronellal unterdrückt, jedoch auch die Hydrierung der Isopulegole verlangsamt. Außerdem beeinflusst das Lösemittel die Diastereoselektivität der Menthol-Bildung. Während Tetrahydrofuran die Diastereoselektivität von 70 % in n-Hexan auf 65 % herabsetzt, wird diese auf 78 % in Dioxan erhöht (Kapitel 5.3.3).

Überdies konnte gezeigt werden, dass der Ruthenium-Präkursor nur geringen Einfluss auf die Selektivitäten, jedoch entscheidenden Einfluss auf die Aktivität des Katalysators hat. Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die über $\text{Ru}(\text{acac})_3$ hergestellt werden, zeigen die geringste Aktivität, während Katalysatoren, die über den in den bisherigen Untersuchungen verwendeten $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO})_3$ -Präkursor hergestellt wurden, am aktivsten waren. Die Erhöhung der Reduktionstemperatur von 350 °C auf 650 °C eines 1%Ru/H-BEA-25-Katalysators führt zu einer Verdreifachung der Aktivität sowie zu einer Erhöhung der Selektivität von 77 % auf 87 %. Diese Trends konnten unabhängig vom Siliciumanteil des Zeolithen, der Ru-Beladung sowie des zur Präparation verwendeten Ruthenium-Präkursors gefunden werden. Über CO-Chemisorption, Ar-Physisorption, Röntgenpulverdiffraktometrie, IR-Spektroskopie, Transmissionselektronenmikroskopie, temperaturprogrammierte Reduktion sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie konnte gezeigt werden, dass die Reduktion bei höheren Temperaturen die Dispersität und damit die Größe der Ruthenium-Partikel von etwa 1,5 nm nicht messbar beeinflusst. Auch die Kristall- sowie Porenstruktur des Zeolithen werden nicht beeinflusst. Hingegen bilden sich unabhängig von der Anwesenheit von Ruthenium vermehrt Lewis-saure Zentren. Die Gesamtheit der Charakteristika der Katalysatoren lässt auf eine Dealuminierung des Zeolithen bei den hohen Reduktionstemperaturen schließen. Eine Reduktion des Zeolithen vor der Imprägnierung führt hingegen zu keiner signifikanten Steigerung der Aktivität und Selektivität. Damit ist die erhöhte Performance nicht ausschließlich auf ein gesteigertes $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis des Zeolithen aufgrund der Dealuminierung zurückzuführen. Man kann davon ausgehen, dass sich durch die gemeinsame Reduktion des Rutheniums sowie des Zeolithen bei hohen Temperaturen die durch die Dealuminierung neu gebildeten Lewis-sauren Zentren in räumlicher Nähe zu den Ruthenium-Partikeln bilden. In Kombination mit den zuvor beschriebenen optimierten Reaktionsbedingungen kann eine Selektivität von 92 % nach nur einer Stunde Reaktionszeit erreicht werden (Kapitel 5.3.4).

Schlussendlich konnte die Kinetik über einen klassischen *Langmuir-Hinshelwood*-Ansatz basierend auf unterschiedlichen Aktivzentren für Cyclisierung und Hydrierung modelliert werden. Die

Aktivierungsenergie der Cyclisierung von Citronellal wurde auf 104 kJ mol^{-1} berechnet und ist somit deutlich höher als die der Hydrierung mit $72,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ bzw. 79 kJ mol^{-1} . Dies führt zu der oben beschriebenen verstärkten Bildung von Citronellol, Dihydrocitronellal und 3,7-Dimethyl-1-octanol bei niedrigen Temperaturen (Kapitel 5.3.5). Es konnte außerdem eindrucksvoll demonstriert werden, dass eine fast quantitative Umsetzung in den Teilreaktionen, der Cyclisierung von Citronellal sowie der Hydrierung der Isopulegone, möglich ist.

Im Vergleich zu den literaturbekannten Pt/H-BEA-sowie Ir/H-BEA Systemen zeichnet sich das in dieser Arbeit entwickelte System neben seiner hohen Selektivität durch seine exzellente Aktivität aus. Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmalig der Einfluss des $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnisses des Zeolithen sowie die Defunktionalisierung an Metall/Zeolith-Systemen systematisch beleuchtet und somit ein Verständnis für die Wechselwirkung zwischen Reaktionsbedingungen, vor allem der Reaktionstemperatur, der Anzahl und Art saurer Zentren sowie den durch die Reduktion steuerbaren Eigenschaften, gewonnen.

In Abbildung 73 ist der in dieser Arbeit entwickelte Gesamtprozess zur Herstellung von Menthol aus Citral zusammengefasst.

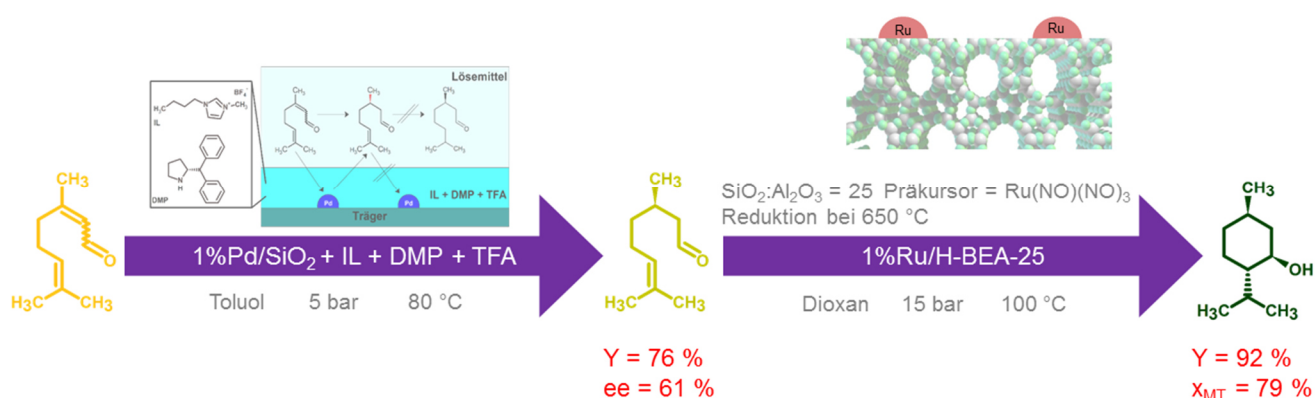


Abbildung 75: Gesamtprozess der Umwandlung von Citral zu Menthol, basierend auf einer enantioselektiven Hydrierung von Citral zu (+)-Citronellal an einem modifizierten Pd/SiO₂-Katalysator sowie einer Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.

Der in dieser Arbeit entwickelte Prozess zur Herstellung von (-)-Menthol basiert somit auf der enantioselektiven Hydrierung von Citral sowie einer Umwandlung des entstandenen (+)-Citronellal an bifunktionalen Ru/H-BEA-Katalysatoren zum (-)-Menthol. Im ersten Schritt kann eine Ausbeute von 76 % mit einem Enantiomerenüberschuss von 61 % sowie im zweiten Schritt eine Ausbeute von 92 % mit einer Diastereoselektivität von 79 % realisiert werden. Diese Ergebnisse demonstrieren nun einmal mehr, dass ein Katalysator nur durch die Wechselwirkung aus Zusammensetzung, einer geeigneten Präparationsroutine sowie optimalen Reaktionsbedingungen seine volle Wirkung entfalten kann.

7 Literatur

- [1] P. T. Anastas, J. C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, **2000**.
- [2] M. Baerns, *Technische Chemie*, Wiley-VCH, **2006**.
- [3] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH, **2006**.
- [4] W. Ostwald, *Über Katalyse*, Akademische Verlagsgesellschaft mbh, **1923**.
- [5] H. Müller, *Sulfuric Acid and Sulfur Trioxide*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, **2000**.
- [6] M. Appl, *Ammonia*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, **2000**.
- [7] B. Schäfer, *Chem. unserer Zeit* **2013**, 47, 174-182.
- [8] GESTIS-Stoffdatenbank, *5-Methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanol*, **10.12.2015**.
- [9] J. C. Leffingwell, *Handbook of cosmetic science and technology* **2009**, 3, 661-675.
- [10] B. M. Lawrence, *Mint: The Genus Mentha*, CRC Press, New York, **2006**.
- [11] K.-G. Fahlbusch, F.-J. Hammerschmidt, J. Panten, W. Pickenhagen, D. Schatkowski, K. Bauer, D. Garbe, H. Surburg, *Flavors and Fragrances*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, **2000**.
- [12] G. P. Kamatou, I. Vermaak, A. M. Viljoen, B. M. Lawrence, *Phytochemistry* **2013**, 96, 15-25.
- [13] BASF SE, *BASF Bericht 2014 - Ökonomische, ökologische und gesellschaftliche Leistung*, **2014**.
- [14] B. Etzold, A. Jess, M. Nobis, *Catal. Today* **2009**, 140, 30-36.
- [15] B. Etzold, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2008**, 31, 1282-1289.
- [16] J. Fleischer, K. Bauer, R. Hopp (Haarmann & Reimer), US3943181 A, **1976**.
- [17] BASF SE, *Die kühle Frische von Menthol- Mit dem innovativen BASF-Verfahren lässt sich das beliebteste Aroma der Welt ressourceneffizient herstellen*, **2012**.
- [18] GESTIS-Stoffdatenbank, *Citral*, **10.12.2015**.
- [19] G. Habermehl, *Naturstoffchemie: eine Einführung*, Springer, **2008**.
- [20] J.-P. Mikkola, P. Virtanen, H. Karhu, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Green Chem.* **2006**, 8, 197-205.
- [21] G. Wegner, G. Kaibel, J. Therre, W. Aquila, H. Fuchs (BASF SE), WO2008037693 A1, **2008**.
- [22] M. Steffan, Dissertation, TU Darmstadt, **2008**.
- [23] J. Arras, Dissertation, TU Darmstadt, **2010**.
- [24] N. Wörz, Dissertation, TU Darmstadt, **2014**.
- [25] G. Neri, L. Mercadante, A. Donato, A. M. Visco, S. Galvagno, *Catal. Lett.* **1994**, 29, 379-386.
- [26] P. Mäki-Arvela, N. Kumar, D. Kubička, A. Nasir, T. Heikkilä, V.-P. Lehto, R. Sjöholm, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2005**, 240, 72-81.
- [27] U. K. Singh, M. Albert Vannice, *J. Catal.* **2000**, 191, 165-180.
- [28] M. Burgener, R. Wirz, T. Mallat, A. Baiker, *J. Catal.* **2004**, 228, 152-161.
- [29] P. Mäki-Arvela, N. Kumar, K. Eränen, T. Salmi, D. Y. Murzin, *Chem. Eng. J.* **2006**, 122, 127-134.
- [30] P. Claus, Y. Önal, *Regioselective Hydrogenations*, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 7, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [31] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **1995**, 152, 217-236.
- [32] P. Claus, *Top. Catal.* **1998**, 5, 51-62.
- [33] I. Horiuti, M. Polanyi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1934**, 30, 1164-1172.
- [34] H.-U. Blaser, A. Schnyder, H. Steiner, F. Rössler, P. Baumeister, *Selective Hydrogenation of Functionalized Hydrocarbons*, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 7, Wiley-VCH, **2008**.
- [35] U. K. Singh, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2001**, 199, 73-84.
- [36] U. K. Singh, M. N. Sysak, M. A. Vannice, *J. Catal.* **2000**, 191, 181-191.
- [37] C. M. Pradier, T. Birchem, Y. Berthier, G. Cordier, *Catal. Lett.*, 29, 371-378.
- [38] F. Delbecq, P. Sautet, *J. Catal.* **2002**, 211, 398-406.
- [39] A. Giroir-Fendler, D. Richard, P. Gallezot, *Catal. Lett.* **1990**, 5, 175-181.
- [40] S. Galvagno, G. Capannelli, G. Neri, A. Donato, R. Pietropaolo, *J. Mol. Catal.* **1991**, 64, 237-246.
- [41] S. Galvagno, C. Milone, A. Donato, G. Neri, R. Pietropaolo, *Catal. Lett.* **1993**, 18, 349-355.

- [42] A. M. Ruppert, B. M. Weckhuysen, *Metal–Support Interactions*, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 7, Wiley-VCH, **2008**.
- [43] S. Tauster, S. Fung, R. Garten, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 170-175.
- [44] W. Grünert, A. Brückner, H. Hofmeister, P. Claus, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5709-5717.
- [45] P. Claus, S. Schimpf, R. Schödel, P. Kraak, W. Mörke, D. Hönicke, *Appl. Catal. A* **1997**, *165*, 429-441.
- [46] B. Coq, P. S. Kumbhar, C. Moreau, P. Moreau, F. Figueras, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 10180-10188.
- [47] H. Yoshitake, K. Asakura, Y. Iwasawa, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1989**, *85*, 2021-2034.
- [48] T. Uchijima, *Catal. Today* **1996**, *28*, 105-117.
- [49] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, P. Claus, *Chem. Commun.* **2008**, 4058-4060.
- [50] J. Arras, D. Ruppert, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2009**, *371*, 73-77.
- [51] J. Arras, M. Steffan, Y. Shayeghi, D. Ruppert, P. Claus, *Green Chem.* **2009**, *11*, 716-723.
- [52] J. Arras, E. Paki, C. Roth, J. Radnik, M. Lucas, P. Claus, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10520-10526.
- [53] N. Wörz, J. Arras, P. Claus, *Appl. Catal. A* **2011**, *391*, 319-324.
- [54] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, **2008**.
- [55] K. R. Seddon, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **1997**, *68*, 351-356.
- [56] S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu, *Molecules* **2009**, *14*, 3780-3813.
- [57] F. Heym, W. Korth, J. Thiessen, C. Kern, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2015**, *87*, 791-802.
- [58] J. E. Bara, D. E. Camper, D. L. Gin, R. D. Noble, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *43*, 152-159.
- [59] X. Han, D. W. Armstrong, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1079-1086.
- [60] A. Pinkert, K. N. Marsh, S. Pang, M. P. Staiger, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6712-6728.
- [61] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chemical Reviews-Columbus* **2007**, *107*, 2615-2665.
- [62] K. Anderson, P. Goodrich, C. Hardacre, D. W. Rooney, *Green Chem.* **2003**, *5*, 448-453.
- [63] J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366-6374.
- [64] M. F. Friedrich, S. Kokolakis, M. Lucas, P. Claus, *J. Chem. Eng. Data* **2016**.
- [65] C. P. Mehnert, E. J. Mozeleski, R. A. Cook, *Chem. Commun.* **2002**, 3010-3011.
- [66] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Ing. Tech.* **2007**, *79*, 807-819.
- [67] H.-P. Steinruck, *PCCP* **2012**, *14*, 5010-5029.
- [68] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50-56.
- [69] U. Kernchen, B. Etzold, W. Korth, A. Jess, *Chem. Eng. Technol.* **2007**, *30*, 985-994.
- [70] T. Herrmann, Ro, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 12310-12312.
- [71] F. Schwab, N. Weidler, M. Lucas, P. Claus, *Chem. Commun.* **2014**.
- [72] S. F. Miller, H. B. Friedrich, C. W. Holzapfel, *ChemCatChem* **2012**, *4*, 1337-1344.
- [73] G. V. Smith, F. Notheisz, *Enantioselective Hydrogenations*, Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry, Academic Press, San Diego, **1999**.
- [74] S. Akabori, S. Sakurai, Y. Izumi, Y. Fujii, *Nature* **1956**, *178*, 323-324.
- [75] Y. Izumi, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 956-966.
- [76] P. McMorn, G. J. Hutchings, *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 108-122.
- [77] M. Heitbaum, F. Glorius, I. Escher, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 4850-4881.
- [78] H.-U. Blaser, H.-P. Jalett, M. Müller, M. Studer, *Catal. Today* **1997**, *37*, 441-463.
- [79] A. Baiker, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *115*, 473-493.
- [80] H. Blaser, H. Jalett, D. Monti, J. Reber, J. Wehrli, *Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals* **1988**, *41*, 153.
- [81] P. Wells, A. Wilkinson, *Top. Catal.* **1998**, *5*, 39-50.
- [82] J. T. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U. Blaser, *J. Mol. Catal.* **1989**, *49*, 195-203.
- [83] J. T. Wehrli, A. Baiker, D. M. Monti, H. U. Blaser, *J. Mol. Catal.* **1990**, *61*, 207-226.
- [84] H. Maeda, Y. Hori (Takasago International Corporation), WO 2010140636 A1, **2010**.
- [85] H. Maeda, S. Yamada, H. Itoh, Y. Hori, *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1772-1774.
- [86] U. Böhmer, F. Franke, K. Morgenschweis, T. Bieber, W. Reschetilowski, *Catal. Today* **2000**, *60*, 167-173.
- [87] P. Mäki-Arvela, N. Kumar, V. Nieminen, R. Sjöholm, T. Salmi, D. Y. Murzin, *J. Catal.* **2004**, *225*, 155-169.
- [88] G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke, L. J. Harrison, *J. Catal.* **2001**, *200*, 352-359.

- [89] A. Negoi, S. Wuttke, E. Kemnitz, D. Macovei, V. I. Parvulescu, C. M. Teodorescu, S. M. Coman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8134-8138.
- [90] D.-L. Shieh, C.-C. Tsai, C.-W. Chen, A.-N. Ko, *J. Chin. Chem. Soc.* **2003**, *50*, 853-860.
- [91] D.-L. Shieh, C.-C. Tsai, A.-N. Ko, *React. Kinet. Catal. Lett.* **2003**, *79*, 381-389.
- [92] G. D. Yadav, J. J. Nair, *Langmuir* **2000**, *16*, 4072-4079.
- [93] K. A. da Silva Rocha, P. A. Robles-Dutenhefner, E. M. B. Sousa, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Appl. Catal. A* **2007**, *317*, 171-174.
- [94] M. Fuentes, J. Magraner, C. De Las Pozas, R. Roque-Malherbe, J. P. Pariente, A. Corma, *Appl. Catal.* **1989**, *47*, 367-374.
- [95] H. Cheng, X. Meng, R. Liu, Y. Hao, Y. Yu, S. Cai, F. Zhao, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1227-1231.
- [96] Y. Nakatani, K. Kawashima, *Synthesis* **1978**, *1978*, 147-148.
- [97] F. Neațu, S. Coman, V. I. Pârvulescu, G. Poncelet, D. De Vos, P. Jacobs, *Top. Catal.* **2009**, *52*, 1292-1300.
- [98] M. Vandichel, F. Vermoortele, S. Cottenie, D. E. De Vos, M. Waroquier, V. Van Speybroeck, *J. Catal.* **2013**, *305*, 118-129.
- [99] C. Milone, A. Perri, A. Pistone, G. Neri, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **2002**, *233*, 151-157.
- [100] C. Milone, C. Gangemi, G. Neri, A. Pistone, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **2000**, *199*, 239-244.
- [101] R. G. Jacob, G. Perin, L. N. Loi, C. S. Pinno, E. J. Lenardão, *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 3605-3608.
- [102] H. Itoh, H. Maeda, S. Yamada, Y. Hori, T. Mino, M. Sakamoto, *Rsc Advances* **2014**, *4*, 61619-61623.
- [103] H. Itoh, Y. Hori (Takasago International Corporation), WO2014077321 A1, **2013**.
- [104] H. Itoh, H. Maeda, S. Yamada, Y. Hori, T. Mino, M. Sakamoto, *Organic Chemistry Frontiers* **2014**, *1*, 1107-1115.
- [105] H. Itoh, Y. Hori, H. Matsuda, K. Matsumura, T. Matsumoto (Takasago International Corporation), US Patent 20150329452, **2015**.
- [106] P. R. Braga, A. A. Costa, E. F. de Freitas, R. O. Rocha, J. L. de Macedo, A. S. Araujo, J. A. Dias, S. C. Dias, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2012**, *358*, 99-105.
- [107] K. A. da Silva, P. A. Robles-Dutenhefner, E. M. B. Sousa, E. F. Kozhevnikova, I. V. Kozhevnikov, E. V. Gusevskaya, *Catal. Commun.* **2004**, *5*, 425-429.
- [108] S. M. Coman, P. Patil, S. Wuttke, E. Kemnitz, *Chem. Commun.* **2009**, 460-462.
- [109] C. B. Cortés, V. T. Galván, S. S. Pedro, T. V. García, *Catal. Today* **2011**, *172*, 21-26.
- [110] G. Yadav, J. Nair, *Chem. Commun.* **1998**, 2369-2370.
- [111] A. B. Dongil, L. Pastor-Pérez, J. L. G. Fierro, N. Escalona, A. Sepúlveda-Escribano, *Appl. Catal. A* **2016**, *524*, 25-31.
- [112] P. Müller, P. Wolf, I. Hermans, *ACS Catal.* **2016**, 2760-2769.
- [113] A. Corma, M. Renz, *Chem. Commun.* **2004**, 550-551.
- [114] Z. Yongzhong, N. Yuntong, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *J. Catal.* **2005**, *229*, 404-413.
- [115] C. Jimeno, J. Miras, J. Esquena, *Catal. Lett.* **2013**, *143*, 616-623.
- [116] J. T. Williams, P. S. Bahia, J. S. Snaith, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3727-3730.
- [117] J. T. Williams, P. S. Bahia, B. M. Kariuki, N. Spencer, D. Philp, J. S. Snaith, *The Journal of Organic Chemistry* **2006**, *71*, 2460-2471.
- [118] A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* **2004**, *224*, 484-488.
- [119] A. F. Trasarti, A. J. Marchi, C. R. Apesteguía, *J. Catal.* **2007**, *247*, 155-165.
- [120] D. Coombs, A. Alberti, T. Armbruster, G. Artioli, C. Colella, E. Galli, J. Grice, F. Liebau, H. Minato, E. Nickel, E. Passaglia, *Can. Mineral.* **1997**, *35*, 1571-1606.
- [121] R. W. Broach, D.-Y. Jan, D. A. Lesch, S. Kulprathipanja, E. Roland, P. Kleinschmit, *Zeolites*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2000**.
- [122] C. Colella, A. F. Gualtieri, *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105*, 213-221.
- [123] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92-96.
- [124] I. Kiricsi, C. Flego, G. Pazzuconi, W. J. Parker, R. Millini, C. Perego, G. Bellussi, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 4627-4634.
- [125] J. Weitkamp, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188.
- [126] M. Thommes, K. Kaneko, V. Neimark Alexander, P. Olivier James, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, S. W. Sing Kenneth, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051.

- [127] Elsevier, *Atlas of zeolite framework types*, **2001**.
- [128] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski (Mobil Oil Corporation), US3308069 A, **1967**.
- [129] D. M. Roberge, H. Hausmann, W. F. Holderich, *PCCP* **2002**, *4*, 3128-3135.
- [130] H. Wang, W. Xin, *Catal. Lett.* **2001**, *76*, 225-229.
- [131] Y. Miyamoto, N. Katada, M. Niwa, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, *40*, 271-281.
- [132] T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1996**, *92*, 1401-1407.
- [133] C. Yang, Q. Xuaf, *Zeolites* **1997**, *19*, 404-410.
- [134] A. Vimont, F. Thibault-Starzyk, J. Lavalley, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 286-291.
- [135] F. Salzbauer, Dissertation, Universität Stuttgart, **2011**.
- [136] R. M. Barrer, M. B. Makki, *Can. J. Chem.* **1964**, *42*, 1481-1487.
- [137] Y. Oumi, R. Mizuno, K. Azuma, S. Nawata, T. Fukushima, T. Uozumi, T. Sano, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *49*, 103-109.
- [138] S. M. Campbell, D. M. Bibby, J. M. Coddington, R. F. Howe, R. H. Meinhold, *J. Catal.* **1996**, *161*, 338-349.
- [139] H. K. Beyer, I. M. Belenykaja, F. Hange, M. Tielen, P. J. Grobet, P. A. Jacobs, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1985**, *81*, 2889-2901.
- [140] M. Lenarda, M. Da Ros, M. Casagrande, L. Storaro, R. Ganzerla, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *349*, 195-202.
- [141] M. Trombetta, G. Busca, L. Storaro, M. Lenarda, M. Casagrande, A. Zambon, *PCCP* **2000**, *2*, 3529-3537.
- [142] M. Casagrande, L. Storaro, M. Lenarda, R. Ganzerla, *Appl. Catal. A* **2000**, *201*, 263-270.
- [143] F. Zaccheria, N. Ravasio, A. Fusi, M. Rodondi, R. Psaro, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1267-1272.
- [144] R. A. Sheldon, H. van Bekkum, *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH, **2008**.
- [145] H. Pines, C. N. Pillai, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 3270-3274.
- [146] E. D. Iftitah, W. T. Muchalal, R. Armunanto, *J. Basic. Appl. Sci. Res.* **2010**, *1*, 777-781.
- [147] E. D. Iftitah, M. Muchalal, W. Trisunaryanti, R. Armunanto, R. Psaro, N. Ravasio, F. Santoro, L. Sordelli, *J. App. Sci. Res.* **2011**, *7*.
- [148] A. M. Balu, J. M. Campelo, R. Luque, A. A. Romero, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, *8*, 2845-2849.
- [149] F. Cirujano, F. L. i Xamena, A. Corma, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4249-4254.
- [150] N. Ravasio, N. Poli, R. Psaro, M. Saba, F. Zaccheria, *Top. Catal.* **2000**, *13*, 195-199.
- [151] Y. Nie, W. Niah, S. Jaenicke, G.-K. Chuah, *J. Catal.* **2007**, *248*, 1-10.
- [152] Y. Nie, G.-K. Chuah, S. Jaenicke, *Chem. Commun.* **2006**, *0*, 790-792.
- [153] P. Mertens, F. Verpoort, A.-N. Parvulescu, D. De Vos, *J. Catal.* **2006**, *243*, 7-13.
- [154] S. Chatterjee, V. Degirmenci, E. V. Rebrov, *Chem. Eng. J.* **2015**, *281*, 884-891.
- [155] S. Melada, S. A. Ardizzzone, C. L. Bianchi, *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *73*, 203-209.
- [156] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309-319.
- [157] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P. P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 373-380.
- [158] G. Bergeret, P. Gallezot, *Particle Size and Dispersion Measurements*, Handbook of Heterogeneous Catalysis, Vol. 7, Wiley-VCH, **2008**.
- [159] M. Fehlings, A. Drochner, K. Krauss, R. Suettinger, H. Hibst (BASF SE), DE19910291A1, **2000**.
- [160] J.-Y. de Saint Laumer, E. Cicchetti, P. Merle, J. Egger, A. Chaintreau, *Anal. Chem.* **2010**, *82*, 6457-6462.
- [161] G. P. Moss, *Pure Appl. Chem.* **1996**, *68*, 2193.
- [162] H. Haario, *Profmath Oy, Helsinki* **2001**.
- [163] F. Richter, Diplomarbeit, TU Darmstadt, **2014**.
- [164] H. Atac, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2015**.
- [165] H. Christians, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2015**.
- [166] Y. Islam, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2016**.
- [167] L. L. Jewell, B. H. Davis, *Appl. Catal. A* **2006**, *310*, 1-15.
- [168] M. Kuhn, Dissertation, TU Darmstadt, **2016**.
- [169] G. E. Gdowski, T. E. Felter, R. H. Stulen, *Surface Science Letters* **1987**, *181*, L147-L155.
- [170] U. K. Singh, M. A. Vannice, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, *163*, 233-250.
- [171] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Edition, Taylor & Francis, **2003**.

- [172] M. M. Gaßmann, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2014**.
- [173] Structure Commission of the International Zeolite Association, *Framework Type MFI*, **09.03.2016**.
- [174] Structure Commission of the International Zeolite Association, *Framework Type *BEA*, **09.03.2016**.
- [175] F. Dedeaga, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2015**.
- [176] S. Eckes, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2016**.
- [177] C. Schultheis, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2014**.
- [178] L. Beißwenger, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2014**.
- [179] F. Dedeaga, Master-Thesis, TU Darmstadt, **2015**.
- [180] J. Weitkamp, R. Kumar, S. Ernst, *Chem. Ing. Tech.* **1989**, *61*, 731-733.
- [181] A. Negoï, K. Teinz, E. Kemnitz, S. Wuttke, V. Parvulescu, S. Coman, *Top. Catal.* **2012**, *55*, 680-687.
- [182] M. Lashdaf, M. Tiitta, T. Venäläinen, H. Österholm, A. O. I. Krause, *Catal. Lett.* **2004**, *94*, 7-14.
- [183] M. Choi, D.-H. Lee, K. Na, B.-W. Yu, R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3673-3676.
- [184] K. Jothimurugesan, C. L. Kibby, R. J. Saxton (Chevron), **2011**.
- [185] B. Chakraborty, B. Viswanathan, *Catal. Today* **1999**, *49*, 253-260.
- [186] J. W. da-Silva, A. J. G. Cobo, *Appl. Catal. A* **2003**, *252*, 9-16.
- [187] E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou, *Appl. Catal., B* **2009**, *92*, 90-99.
- [188] P. G. J. Koopman, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *React. Kinet. Catal. Lett.* **1978**, *8*, 389-393.
- [189] J. F. Moulder, J. Chastain, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics Division, Perkin-Elmer Corporation, **1992**.
- [190] C. Milone, C. Gangemi, R. Ingoglia, G. Neri, S. Galvagno, *Appl. Catal. A* **1999**, *184*, 89-94.
- [191] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2007**, *318*, 244-251.
- [192] T. Miyazawa, S. Koso, K. Kunimori, K. Tomishige, *Appl. Catal. A* **2007**, *329*, 30-35.
- [193] E. Brunner, *J. Chem. Eng. Data* **1985**, *30*, 269-273.
- [194] M. H. Tran, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2016**.
- [195] E. Castillejos-López, A. Maroto-Valiente, D. M. Nevskaja, V. Muñoz, I. Rodríguez-Ramos, A. Guerrero-Ruiz, *Catal. Today* **2009**, *143*, 355-363.
- [196] B. Bachiller-Baeza, A. Guerrero-Ruiz, I. Rodríguez-Ramos, *J. Catal.* **2005**, *229*, 439-445.
- [197] M. Metzler, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2015**.
- [198] F. Heinz, Forschungsbericht, TU Darmstadt, **2016**.
- [199] D. Y. Murzin, T. Salmi, *Catalytic Kinetics*, Elsevier Science, **2005**.
- [200] N. Wörz, P. Claus, S. Lang, M. J. Hampe, *AIChE J.* **2012**, *58*, 2557-2562.
- [201] M. Barrande, R. Bouchet, R. Denoyel, *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 9115-9121.
- [202] F. Iosif, S. Coman, V. Parvulescu, P. Grange, S. Delsarte, D. De Vos, P. Jacobs, *Chem. Commun.* **2004**, 1292-1293.
- [203] S. Tursiloadi, A. A. Litiaz, R. Pertiwi, I. B. Adilina, K. C. Sembiring, *Procedia Chemistry* **2015**, *16*, 563-569.

8 Verzeichnisse

8.1 Abkürzungsverzeichnis

8.1.1 Abkürzungen und Indices

[B3RPy] ⁺	mit Alkylketten substituiertes Pyridiniumion
[BF ₄] ⁻	Tetrafluorborat
[BMPL] ⁺	mit Alkylketten substituiertes Pyrrolidiniumion
[DCA] ⁻	Dicyanamid
[OAc] ⁻	Acetat
[RMIM] ⁺	mit Alkylketten substituiertes Imidazoliumion
Ag	Silber
ATPH	Aluminum-tris(2,6-diphenylphenoxid)
Au	Gold
Batch	Rührkesselreaktor
BET-Methode	Methode zur Auswertung von Physisorptionsmessungen nach Brunauer, Emmett und Teller
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
BJH	Methode zur Auswertung von Physisorptionsmessungen nach Barrett, Joyner und Halenda
BTC	Benzen-1,3,5-tricarboxylat
CAL	Citronellal
CIT	Citral
CO	Kohlenmonoxid
Co	Kolbalt
COL	Citronellol
DFP	Defunktionalisierungsprodukte
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DHC	Dihydrocitronellal
Dimere	Dimerisierungsprodukte
DMO	3,7-Dimethyl-1-octanol
DMP	2-Diphenylmethylpyrrolidin
DRIFTS	diffuse Reflexions-Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie
EF-Al	extra-framework alumina, Extragerüst-Aluminium
EXAFS	X-ray absorption fine structure, Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse der kantennahen Feinstruktur
FE	Flächeneinheit
Fe	Eisen
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatographie
I _i	Integral der Substanz i
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
i-ISP	iso-Isopulegol (Enantiomerenpaar (±)-iso-Isopulegol)
IL	Ionische Flüssigkeit (Ionic Liquid)
i-MT	iso-Menthol (Enantiomerenpaar (±)-iso-Menthol)
Ir	Iridium

ISP	Isopulegol (Enantiomerenpaar (\pm)-Isopulegol)
ISPe	Isopulegole (Summer Diastereomere)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
IW	incipient wetness
Kat	Katalysator
MOF	Metal Organic Framework
MT	Menthol (Enantiomerenpaar (\pm)-Menthol)
MTe	Menthole (Summer Diastereomere)
Ni	Nickel
ni-ISP	neoiso-Isopulegol (Enantiomerenpaar (\pm)-neoiso-Isopulegol)
ni-MT	neoiso-Menthol (Enantiomerenpaar (\pm)-neoiso-Menthol)
n-ISP	neo-Isopulegol (Enantiomerenpaar (\pm)-neo-Isopulegol)
NLDFT	Non-Local Density Functional Theory
n-MT	neo-Menthol (Enantiomerenpaar (\pm)-neo-Menthol)
Os	Osmium
Pd	Palladium
Pt	Platin
Rh	Rhodium
Ru	Ruthenium
SCILL	solid catalyst with ionic liquid layer
Siede	Siedepunkt
SILP	supported ionic liquid phase
SMSI-Effekt	strong metal-support interaction
TCD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop(ie)
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOF	Turnover frequency
TPD	Temperaturprogrammierte Desorption
TPO	Temperaturprogrammierte Oxidation
TPR	Temperaturprogrammierte Reduktion
UOL	ungesättigte Alkohole Geraniol und Nerol
w	Wichtungsfaktor
XANES	X-ray absorption near-edge structure spectroscopy, Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy, Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction, Röntgenbeugung

8.1.2 Physikalische Größen

A_i	Fläche der Substanz i in der Gaschromatographie	FE
a_m	Fläche, die ein Oberflächenatom m einnimmt	m ²

c_i	Kontentration der Substanz i	mol L^{-1}
d	Durchmesser der Katalysatorpartikel	μm
D	Dispersität	%
$D_{i,\text{eff}}$	Porendiffusionskoeffizient von i	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
$D_{i,j}$	effektiver Diffusionskoeffizient von i in j	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d_{Metall}	Partikelgröße	nm
E	Aktivierungsenergie	kJ mol^{-1}
ee_i	Enantiomerenüberschuss von i	%
f_{ST}	stöchiometrischer Faktor	mol mol^{-1}
K	Korrekturfaktor GC	-
K_i	Adsorptionskonstante der Substanz i	L mol^{-1}
K_i	Geschwindigkeitskonstante der Substanz i	$\text{mol L}^{-1} \text{min}^{-1}$
KF_i	Kalibrierfaktor des Stoffes i	$\text{mol L}^{-1} \text{FE}^{-1}$
m	Masse	g
M	Molmasse	g mol^{-1}
n	Stoffmenge	mol
p	Druck	bar
r_{eff}	effektive Reaktionsgeschwindigkeit	$\text{mol m}^{-3} \text{s}^{-1}$
RRF	relative response factor	-
S	Selektivität	%
t	Zeit	min bzw h
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ oder K
T_{Siede}	Siedepunkt	$^{\circ}\text{C}$
V	Volumen	mL
V_{Pore}	Porenvolumen	mL g^{-1}
X	Umsatz	%
x_i	Diastereoselektivität	%
Y	Ausbeute	%
y_{est}	geschätzte Konzentration	mol L^{-1}
y_{exp}	experimentell bestimmte Konzentration	mol L^{-1}

8.1.3 Griechische Zeichen

α	Porenfüllgrad	%
β	Heizrampe	K min^{-1}
$\Delta_R G^{\circ}$	Standardreaktionsenthalpie	kJ mol^{-1}
ϵ	Porosität des Katalysators	-
v_m	Volumen, das ein Metallatom im Bulkmaterial	m^3
ψ	Weisz-Prater-Kriterium	-
τ	Tortuosität des Katalysators	-

8.1.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Stereomere des Menthols.	3
Abbildung 2: Anwendungsgebiete von Menthol.	3
Abbildung 3: Verfahren zur Herstellung von Menthol, ohne <i>BASF-Prozess</i> [9].....	4
Abbildung 4: Synthese von Menthol nach dem <i>Haarmann-Reimer-Prozess</i>	5
Abbildung 5: Synthese von Menthol nach dem <i>Takasago-Prozess</i>	6
Abbildung 6: Synthese von Menthol nach dem <i>BASF-Prozess</i>	6
Abbildung 7: Herstellung von Citral ausgehend von Isobuten und Formaldehyd [18] Abbildung nach [22].	7
Abbildung 8: Netzwerk der Hydrierung von Citral sowie mögliche Nebenprodukte.	8
Abbildung 9: Mögliche Adsorbatstrukturen für α,β -ungesättigte Aldehyde an Metalloberflächen nach [31-32].	9
Abbildung 10: Überblick verschiedener Anionen und Kationen ionischer Flüssigkeiten. [BF ₄]: Tetrafluorborat, [DCA]: Dicyanamid, [OAc]: Acetat, [RMIM] ⁺ : mit Alkylketten substituiertes Imidazoliumion, [BMPL] ⁺ : mit Alkylketten substituiertes Pyrrolidiniumion und [B3RPy] ⁺ : mit Alkylketten substituiertes Pyridiniumion.	12
Abbildung 11: Schematische Darstellung von <i>SCILL</i> - und <i>SILP</i> -Katalysatoren nach [67].....	13
Abbildung 12: Reaktionsschema der enantioselektiven Hydrierung von Citral zu (+)- und (-)-Citronellal sowie die daraus entstehenden Menthol-Enantiomere.....	15
Abbildung 13: Vorgeschlagener Reaktionsmechanismus der heterogenen Hydrierung von Citral in Gegenwart von 2-Diarylmethylpyrrolidinen [85].	16
Abbildung 14: Reaktionsschema der Cyclisierung von Citronellal zu Isopulegolen.	18
Abbildung 15: Von <i>Chuah et al.</i> [88] postulierter Mechanismus der Cyclisierung von Citronellal.	21
Abbildung 16: Zeolith BEA: a) Dreidimensionale Darstellung der Elementarzelle sowie b) lineare Kanäle und deren Innendurchmesser und c) schraubenförmig gewundene Zwölfringkanäle [127].	23
Abbildung 17: Reaktionsnetzwerk der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.	27
Abbildung 18: Defunktionalisierung von Menthol zu p-Menthenen [144-145].	28
Abbildung 19: Teilschritte der Umsetzung von Citral zu Menthol samt schematischer Darstellung der Nebenprodukte der jeweiligen Reaktion.	31
Abbildung 20: Versuchsaufbau zur Cyclisierung von Citronellal.	39
Abbildung 21: Fließbild (links) und Fotografie (rechts) des verwendeten Batch-Reaktors (Parr 4561; Steuergerät Parr 4843) zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.	40
Abbildung 22: Beispielchromatogramme der GC-Analytik der a) enantioselektiven Hydrierung von Citronellal (<i>HYDRODEX β-TBDA</i>) b) Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal (<i>DB-Wax</i>). * Aceton Signal durch Spülen der Injektorspritze; CAL = Citronellal; i-CAL = iso-Citronellal; CIT = Citral; DHC =	

Dihydrocitronellal; TD = n-Tetradecan; ISPe = Isopulegole; MTe = Menthole; DMO = 3,7-Dimethyl-1-octanol; COL = Citronellol.41

Abbildung 23: Schematische Vorstellung der enantioselektiven Hydrierung von Citral an modifizierten *SCILL*-Katalysatoren.45

Abbildung 24: Konzentration von Citral, racemischem Citronellal bzw. (+)- und (-)-Citronellal, racemischem Dihydrocitronellal und iso-Citronellal an a) Pd/SiO₂ b) modifiziertem Pd/SiO₂. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + IL + DMP + TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80°C; 20 bar.46

Abbildung 25: Einfluss der Beladung des Pd/SiO₂-Katalysators mit ionischer Flüssigkeit, des Modifier und der Trifluoressigsäure auf die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + IL + DMP + TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80°C; 20 bar; 1 h.47

Abbildung 26: Einfluss der unterschiedlichen Zusätze auf die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80°C; 20 bar; 1 h.48

Abbildung 27: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 40 °C - 100°C; 20 bar; 1 h.50

Abbildung 28: Einfluss des Druckes auf die die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80 °C; 0 – 20 bar; 1 h. * Reaktion im Dreihalskolben unter H₂-Fluss durchgeführt.50

Abbildung 29: Einfluss des Lösemittels auf die Produktzusammensetzung der enantioselektiven Hydrierung von Citral zusammen mit der Korrelation mit der Permittivität des Lösemittels. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL Lösemittel; 1 mL n-Dodecan; 80 °C; 5 bar; 1 h.51

Abbildung 30: Enantiomerenüberschüsse im Verlauf der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL Lösemittel; 1 mL n-Dodecan; 80 °C; 5 bar.52

Abbildung 31: Röntgenpulverdiffraktogramme von 2%Metall/H-BEA-25-Katalysatoren.56

Abbildung 32: Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukten im Verlauf der Zeit an a) 2%Pt/H-BEA-25 sowie b) 2%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Metall/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.58

Abbildung 33: Produktzusammensetzung sowie Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an Metall/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator (2 wt% Metall); 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.58

Abbildung 34: a) Konzentration von neo-Menthol in Abhängigkeit der Konzentration von Menthol und b) Diastereoselektivität zu Menthol und neo-Menthol im Verlauf der Reaktion an Pd, Pt und Ru/H-BEA-25-Katalysatoren. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator (2 wt% Metall); 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.60

Abbildung 35: a) Röntgenpulverdiffraktogramme der H-BEA-Zeolithe mit unterschiedlichem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis sowie b) Pyridin-DRIFT-Spektren von H-BEA-Zeolithen mit unterschiedlichem SiO₂:Al₂O₃-Verhältnis.61

Abbildung 36: Pyridin-DRIFT-Spektren von a) Ru/H-BEA-25 mit unterschiedlicher Beladung sowie b) von 2%Ru/H-BEA mit unterschiedlichem SiO ₂ :Al ₂ O ₃ -Verhältnis.....	62
Abbildung 37: Exemplarische TEM-Aufnahmen eines 1%Ru/H-BEA-25-Katalysators.	63
Abbildung 38: TPR-Profil Ru/H-BEA-Katalysatoren (Präkursor: RuNO(NO ₃) ₃ in Abhängigkeit a) der Beladung von Ru/H-BEA-25 und b) des SiO ₂ :Al ₂ O ₃ -Verhältnisses von 2%Ru/H-BEA.	64
Abbildung 39: Röntgenphotoelektronenspektren der Ru 3d- und C-1s-Komponenten von Ru/H-BEA (Präkursor: RuNO(NO ₃) ₃ von a) 1%Ru/H-BEA-25 sowie b) 1%Ru/H-BEA-150.....	65
Abbildung 40: Einfluss der Beladung sowie des SiO ₂ :Al ₂ O ₃ -Verhältnisses auf a) die Selektivitäten zu den Mentholen und b) Hydrierprodukten in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	66
Abbildung 41: Abhängigkeit der Aktivität von Ru/H-BEA-Katalysatoren von Beladung und SiO ₂ :Al ₂ O ₃ -Verhältnis in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.....	67
Abbildung 42: Selektivitäten zu den Mentholen und Defunktionalisierungsprodukten an 2%Ru/H-BEA-Katalysatoren in Abhängigkeit des SiO ₂ :Al ₂ O ₃ -Verhältnisses in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	68
Abbildung 43: Einfluss der Reaktionstemperatur auf a) den Umsatz an Citronellal sowie b) Konzentration der Mentholen an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 60 °C – 120 °C; 25 bar.....	69
Abbildung 44: Einfluss der Reaktionstemperatur auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 60 °C – 120 °C; 25 bar.	69
Abbildung 45: Einfluss des Druckes auf a) den Umsatz an Citronellal sowie b) Konzentration der Mentholen an 2%Ru/H-BEA-150.: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar - 45 bar.	70
Abbildung 46: Einfluss des Druckes auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar - 45 bar.	71
Abbildung 47: Abhängigkeit der maximalen Menthol-Selektivität von der H ₂ -Löslichkeit in Hexan [193] bei verschiedenen Drücken an 2%Ru/H-BEA-150 Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar - 45 bar.....	71
Abbildung 48: Einfluss des Lösemittels auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 2%Ru/H-BEA-150. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 2%Ru/H-BEA-150; 150 mL Lösemittel; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	72
Abbildung 49: Konzentrationsverlauf verschiedener Produkte und des Edukts Citronellal in der Eintopf-Synthese von Menthol unteroptimierten Bedingungen. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL Dioxan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 15 bar.	74

Abbildung 50: a) Pyridin-DRIFT-Spektren von 1%Ru/H-BEA-25 sowie unbeladenem H-BEA-25 und b) TPR-Profil von 1%Ru/H-BEA-25 hergestellt über verschiedene Präkursoren.....	75
Abbildung 51: Exemplarische TEM-Aufnahmen von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die über a) RuNO(NO ₃) ₃ bzw. b) Ru(acac) ₃ hergestellt wurden.....	77
Abbildung 52: Röntgenphotoelektronenspektren der Ru 3d- und C 1s-Komponenten von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die über a) RuNO(NO ₃) ₃ sowie b) Ru(acac) ₃ hergestellt wurden.....	77
Abbildung 53: Einfluss des Präkursors auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	78
Abbildung 54: a) Pyridin-DRIFT Spektren von H-BEA-25 und 2%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 350 °C und 650 °C sowie H-BEA-25, reduziert bei 650 °C sowie b) DRIFT Spektren des O-H-Valenzschwingungsbereichs von H-BEA-25 sowie von 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei unterschiedlichen Temperaturen (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃).	79
Abbildung 55: Röntgenpulverdiffraktogramme von H-BEA-25, 2%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 350 °C und 650 °C sowie H-BEA-25, reduziert bei 650 °C (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃).....	80
Abbildung 56: Exemplarische TEM-Aufnahmen von 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 650 °C (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃).....	82
Abbildung 57: TPR-Profil von 1%Ru/H-BEA-25 reduziert bei 350 °C, 500 °C und 650 °C (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃).....	82
Abbildung 58: Röntgenphotoelektronenspektren der Ru 3d- und C 1s-Komponenten von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, die bei a) 350 °C sowie bei b) 650 °C reduziert wurden (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃)..	83
Abbildung 59: Einfluss der Reduktionstemperatur von 1%- und 2%Ru/H-BEA-25 (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃) auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.....	84
Abbildung 60: Einfluss der Reduktionstemperatur von 1%Ru/H-BEA-25 (Präkursor: Ru(acac) ₃) sowie 2%Ru/H-BEA-150 (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃) auf die Produktzusammensetzung und Aktivität bei maximaler Menthol-Selektivität in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g Katalysator; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	84
Abbildung 61: Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukten im Verlauf der Zeit an 1%Ru/H-BEA-25 a) reduziert bei 350 °C, b) reduziert bei 500 °C sowie c) bei 500 °C vor-reduziert (Präkursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃). Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.....	85
Abbildung 62: Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukten im Verlauf der Zeit an a) 2%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar b) 1%Ru/H-BEA-25, reduziert bei 650 °C. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL Dioxan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.....	86
Abbildung 63: Untersuchung auf Stofftransportlimitierung durch Porendiffusion über eine Variation der Partikelgröße des Katalysators. Konzentrationsverlauf von a) Citronellal und b) Mentholen. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	89

Abbildung 64: Einfluss der Korngröße des Katalysators auf die Produktzusammensetzung nach 2 h in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	89
Abbildung 65: Untersuchung auf Stofftransportlimitierung durch Filmdiffusion über eine Variation der Rührgeschwindigkeit. Konzentrationsverlauf von a) Citronellal und b) Menthol. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	90
Abbildung 66: Einfluss der Rührgeschwindigkeit auf die Produktzusammensetzung nach 120 min in der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	90
Abbildung 67: Einfluss der Temperatur auf a) die Bildung der Isopulegole aus Citronellal unter Ar-Atmosphäre, b) die Bildung der Menthole aus Isopulegolen sowie c) die Bildung der Menthole aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal bzw. Isopulegole; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 40 °C – 120 °C; 25 bar.	91
Abbildung 68: Einfluss der Eduktmenge auf a) die Bildung der Isopulegole aus Citronellal unter Ar-Atmosphäre, b) die Bildung der Menthole aus Isopulegolen sowie c) die Bildung der Menthole aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 2,5 g – 10 g Citronellal bzw. Isopulegole; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	92
Abbildung 69: Einfluss des Druckes auf a) die Bildung der Menthole aus Isopulegolen sowie b) die Bildung der Menthole aus Citronellal an 1%Ru/H-BEA-25. Reaktionsbedingungen: 4,5 g Citronellal bzw. Isopulegole; 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	93
Abbildung 70: Konzentration von a) neo-Isopulegol bzw. neo-Menthol und b) iso-Isopulegol bzw. iso-Menthol in Abhängigkeit der Konzentration von Isopulegol bzw. Menthol.	95
Abbildung 71: Reaktionsnetzwerk der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal als Basis für die kinetische Modellierung.	96
Abbildung 72: Experimentell bestimmte (Punkt) vs. im Modell berechnete (Linie) Konzentration von Citronellal, Isopulegolen, Mentholen sowie Hydrier- und Defunktionalisierungsprodukte im Verlauf der Zeit an 1%Ru/H-BEA-25 bei einer Eduktkonzentration von a) 0,175 mol L ⁻¹ und b) 0,22 mol L ⁻¹ . Reaktionsbedingungen: 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	100
Abbildung 73: Experimentell bestimmte (Punkt) vs. im Modell berechnete (Linie) Konzentration der unterschiedlichen Isopulegol-Diastereomere, Menthol-Diastereomere sowie der Hydrierprodukte von Citronellal im Verlauf der Zeit an 1%Ru/H-BEA-25 bei einer Eduktkonzentration von a) 0,175 mol L ⁻¹ und b) 0,22 mol L ⁻¹ . Reaktionsbedingungen: 0,5 g 1%Ru/H-BEA-25; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Tetradecan; 100 °C; 25 bar.	100
Abbildung 74: Schematische Darstellung der Teilschritte der Umsetzung von Citral zu Menthol.	101
Abbildung 75: Gesamtprozess der Umwandlung von Citral zu Menthol, basierend auf einer enantioselektiven Hydrierung von Citral zu (+)-Citronellal an einem modifizierten Pd/SiO ₂ -Katalysator sowie einer Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.	104
Abbildung 76: Fließbild (links) und Fotografie (rechts) des verwendeten Batch-Reaktors (Parr 4560; Steuergerät Parr 4848) zur enantioselektiven Citralhydrierung.	124
Abbildung 77: Röntgenpulverdiffraktogramm von Pd/SiO ₂ (zuvor bei 700 °C kalziniert).	125
Abbildung 78: Sensitivitätsplots der kinetischen Modellierung.	127

8.1.5 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Zur Präparation der Metall/H-BEA-Katalysatoren verwendete Präkursoren.....	34
Tabelle 2: Spezifische Eigenschaften der verwendeten Zeolithe.	34
Tabelle 3: Verwendet Temperaturprogramme zur Kalzinierung und Reduktion der Metall/H-BEA-Katalysatoren.	35
Tabelle 4: Stoffspezifische Daten von Pd, Pt und Ru zur Bestimmung der Partikelgrößen mittels CO-Chemisorption [158].....	37
Tabelle 5: Standardreaktionsbedingungen der katalytischen Experimente.	38
Tabelle 6: Charakteristika des verwendeten Pd/SiO ₂ -Katalysators.	44
Tabelle 7: Ergebnisse der N ₂ -Physisorptionsmessungen sowie nach Gleichung 4-1 berechneter theoretischer Porenfüllgrad α des mit [BMIM][BF ₄], sowie R-(+)-2-Diphenylmethylpyrrolidin beladenen Pd/SiO ₂	46
Tabelle 8: Über CO-Chemisorption bestimmte Dispersität und Größe der Pd-Partikel der unterschiedlich vorbehandelten Pd/SiO ₂ -Katalysatoren sowie Ergebnisse des Einsatzes dieser Katalysatoren in der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Reaktionsbedingungen: 10 mL Citral; 0,5 g Pd/SiO ₂ + 0,25 g IL + 0,25 g DMP + 0,1 mL TFA; 150 mL n-Hexan; 1 mL n-Dodecan; 80°C; 20 bar; 1 h.....	49
Tabelle 9: Textur (Ar- bzw N ₂ -Physisorption) sowie Anzahl sauer Zentren (NH ₃ -TPD) ausgewählter Katalysatoren.	53
Tabelle 10: Umsatz, Selektivitäten und Diastereoselektivität verschiedener Katalysatoren in der Cyclisierung von Citronellal. Reaktionsbedingungen: 0,5 mL Citronellal; 50 mg Katalysator; 10 mL n-Hexan; 0,1 mL n-Tetradecan; 80°C; 1 h.....	54
Tabelle 11: Textur (Ar-Physisorption), Anzahl sauer Zentren (NH ₃ -TPD) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) verschiedener 2wt%Metall/H-BEA-25-Katalysatoren.....	56
Tabelle 12: Textur (Ar-Physisorption), Anzahl sauer Zentren (NH ₃ -TPD) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) von Ru/H-BEA-Katalysatoren in Abhängigkeit der Beladung sowie des SiO ₂ :Al ₂ O ₃ -Verhältnisses.	63
Tabelle 13: Vergleich der Ergebnisse mit dem in dieser Arbeit entwickelten Ru/H-BEA-Katalysatorsystem mit den in der Literatur beschriebenen, ähnlichen Pt/H-BEA sowie Ir/H-BEA-Katalysatorsystemen.	74
Tabelle 14: Beladung (ICP-OES), Textur (Ar-Physisorption) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) von 1%Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, hergestellt über unterschiedliche Präkursoren.	76
Tabelle 15: Beladung (ICP-OES), Textur (Ar-Physisorption) sowie Dispersität und Größe der Metallpartikel (CO-Chemisorption) von Ru/H-BEA-25-Katalysatoren, reduziert bei unterschiedlichen Temperaturen (Präcursor: Ru(NO)(NO ₃) ₃).	81
Tabelle 16: Zur Berechnung des Weisz-Prater-Kriteriums verwendete Größen.	88
Tabelle 17: Ergebnisse der Kinetik-Modellierung: Berechnete Werte der Adsorptionskonstanten $K_{i,j}$, präexponentiellen Faktoren $k_{i,j}$, sowie Aktivierungsenergien E_i	99
Tabelle 18: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme bei der Cyclisierung von Citronellal.	120

Tabelle 19: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.....	121
Tabelle 20: Verwendete Chemikalien.	122
Tabelle 21: Ergebnisse der Partikelgrößenmessung verschiedener Katalysatoren.	124
Tabelle 22: Kalibrierfaktoren der verwendeten Stoffe.	125
Tabelle 23: Analysenbedingungen der Gaschromatographie sowie Spezifikationen der verwendeten Trennsäulen.	126
Tabelle 24: Korrelationsmatrix der geschätzten Parameter.	127
Tabelle 25: Übersicht durchgeführter Versuche sowie Ergebnisse nach 1 h der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Es wurden jeweils 10 mL Citral, 150 mL Lösemittel sowie 0,5 g Pd/SiO ₂ eingesetzt. Die Rührerdrehzahl lag bei 1000 rpm.....	128
Tabelle 26: Übersicht durchgeführter Versuche zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Es wurden jeweils 4,5 g Citronellal, 150 mL Lösemittel sowie 0,5 g Katalysator eingesetzt. Die Rührerdrehzahl lag bei 1000 rpm.	134
Tabelle 27: Ergebnisse der durchgeführten Versuche zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal zum Zeitpunkt der maximalen Selektivität zu den Mentholen. Es wurden immer 4,5 g Citronellal, 150 mL Lösemittel sowie 0,5 g Katalysator eingesetzt. Die Rührerdrehzahl lag bei 1000 rpm.....	135

9 Anhang

9.1 Literaturübersicht der Cyclisierung Citronellal

Tabelle 18: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme bei der Cyclisierung von Citronellal.

Katalysator	Lösemittel	T / °C	S _{ISPe} / %	X _{ISP} / %	Quelle
ZnBr ₂	Cyclohexan	80	100	93,8	Neațu 2009 [97]
	Benzen	5 - 10	70*	94	Nakatani 1978 [96]
ZnCl ₂	Cyclohexan	80	100	73,1	Neațu 2009 [97]
	Benzen	5 - 10	53*	88	Nakatani 1978 [96]
ZnI ₂	Benzen	5 - 10	50*	95	Nakatani 1978 [96]
ZnBr ₂ /SiO ₂	Cyclohexan	60	100	86	Milone 2002 [99]
					Milone 2000 [100]
ZnCl ₂ /SiO ₂ (natürliches Zitronengrasöl)		Mikrowelle 484 W	100	77	Jacob 2003 [101]
HS-AlF ₃	Toluol	80	90,4	85,5	Coman 2008 [108]
	Cyclohexan		94,4	84,0	
20%H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /MCM-41	Dichlormethan	RT	100	65	Braga 2012 [106]
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /MCM-41	Cyclohexan	15 - 40	100	80	Da Silva 2004 [107]
ZrO ₂ -SO ₄	Hexan	Reflux (68 °C)	100	55	Cortés 2011[109]
ZrO ₂ -SO ₄ (mit Molekularsieb modifiziert)	Toluol	95	50 - 77	k.A.	Yadav 1998 [110]
					Yadav 2000 [92]
ZrO ₂	Toluol		98		Chuah 2001 [88]
ZrO ₂ -SO ₄	Toluol	Reflux	99	72	
ZrO ₂ -PO ₄	Toluol	(110 °C)	52		
Kohlenstoffnanoröhre	Toluol	90 °C (10 bar)	97-98	k. A.	Dongil 2016 [111]
Montmorillonit	Toluol		19		
ZnCl ₂ / Montmorillonit	Toluol		76		
Nafion	Toluol	Reflux	ca. 40*		Chuah 2001 [88]
Amberlyst	Toluol	(110 °C)	ca. 10*		
SiO ₂	Toluol		84		
Al-MCM-41	Toluol	60	61,9	k.A.	Shieh 2003 [91]
Si-MCM-41	-	220	91,9	k.A.	Shieh 2003 [90]
Zr-BEA	Toluol	80	98	93	Yongzhong 2005 [114]
Sn-BEA	Acetonitril	80	98	85	Corma 2004 [113]
	Acetonitril	60	88 (X = 63 %)	77	Müller 2016 [112]
	Toluol	60	89 (X = 66 %)	70	Müller 2016 [112]
Sn-SBA-15	Acetonitril	60	50 (X = 15 %)	65	Müller 2016 [112]

Katalysator	Lösemittel	T / °C	S _{ISPe} / %	X _{ISP} / %	Quelle
H-BEA	Toluol	60	92 (X = 89 %)	64	Müller 2016 [112]
	Cyclohexan	90	100	55-72	Mäki-Arvela 2004
	Toluol	Reflux (110 °C)	84	73	[87]
Zeolithe (Klinoptilolith, Mordenit, Faujasit)	n-Hexan,	61 - 84	ca. 70	k.A.	Chuah 2001 [88]
	Dichlorethan,		(Klinoptilolith		Fuentes 1989 [94]
	Chloroform		(H-MCP), (Dichlorethan, Chloroform		

* Ausbeute

9.2 Literaturübersicht der Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal

Tabelle 19: Übersicht über die in der Literatur beschriebenen Katalysatorsysteme zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal.

Katalysator	Lösemittel	p(H ₂) / bar	T / °C	S _{MTe} / %	X _{MT} / %	Quelle
2%Pt/H-BEA	Cyclohexan	20	80	71,7	76,2	Mertens 2006 [153]
2%Pt/H-BEA	Dioxan	20	80	93,4	76,3	Mertens 2006 [153]
Ni-ZrO ₂ -SO ₄	Hexan	14	100	100	58	Cortes 2011 [109]
Pd@MIL-101 (MOF)	2-Propanol	8	80	34	75	Ciruhano 2011[149]
5%Pd/H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ /SiO ₂	Cyclohexan	3	70	92	82-85	Da Silva Roche 2007[93]
5%Ir/H-BEA	Cyclohexan	8	80	84	75	Iosif 2004[202]
3%Ir/H-BEA	Cyclohexan	8	80	93	75	Neatu 2009[97]
4%Ni/ZrBEA	tert-Butanol	20	80	96	94	Nie 2006 [151-152]
10%Ru/ZnBr ₂ /SiO ₂	Cyclohexan	0 (H ₂ -Fluss)	60	85	75	Milone 2006[100]
2%Pt-Ga-MCM-41	2-Propanol	Mikrowelle 100 W)		87	55	Balu [148]
ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃ & Ni/γ-Al ₂ O ₃ (natürliches Zitronengrasöl)	-	0 (H ₂ -Fluss)	200	74,82 (H ₂ erst nach 1 h)	68,9	Iftitah 2010[146]
ZnBr ₂ /γ-Al ₂ O ₃ (natürliches Zitronengrasöl) Ni/γ-Al ₂ O ₃	Toluol	0 (H ₂ -Fluss)	90	86,77 (erst Cyclisierung, dann Hydrierung)		Iftitah 2011 [147]

Katalysator	Lösemittel	p(H ₂) / bar	T / °C	S _{MTe} / %	x _{MT} / %	Quelle
Ni/Zeolith (natürliches Zitronengrasöl)	k.A.	20	200	57*	k.A.	Tursiloadi 2015 [203]
H-ZSM-5 + Pd/TiO ₂ (Trickle-Bed)	Dioxan	1	80 bzw. 70	46*	k.A.	Chatterjee 2015 [154]
Cu/SiO ₂		0 (H ₂ -Fluss)	90	90*	80	Ravasio 2000 [150]

* Ausbeute

9.3 Verwendete Chemikalien

Tabelle 20: Verwendete Chemikalien.

Stoff	Firma	Reinheit ≥ / %	Artikel Nr.
Gase			
Wasserstoff	Air Liquide	99,999	
Argon	Air Liquide	99,999	
Helium	Air Liquide	99,999	
Präparation Katalysatoren			
Toluol	Sigma-Aldrich	99,9	650579
Silber(I)-nitrat	Alfa Aesar	wt%(Ag)= 63,5	10858
Tetrachloridogold(III)säure	Alfa Aesar	wt%(Au)= 49,0	36400
Palladium(II)-nitrat	Alfa Aesar	wt%(Pd)= 39,0	11035
Pt(II)-Acetylacetonat	ABCR	wt%(Pt)= 49,6	AB121416
Ruthenium(III)-nitrosylnitrat	Alfa Aesar	wt%(Ru)= 31,3	12175
Ruthenium(III)-acetylacetonat	Alfa Aesar	wt%(Ru)= 24,0	10568
Ruthenium(III)-chlorid	Alfa Aesar	wt%(Ru)= 47,7	47182
Triruthenium(0)-dodecacarbonyl	Sigma-Aldrich	wt%(Ru)= 47,2	245011
H-BEA 25	Clariant	k. A.	BEEZ00372
H-BEA 35	Clariant	k. A.	BEEZ00459
H-BEA 150	Clariant	k. A.	BEEZ004858
Reaktion und Kalibrierung			
Citronellal	Merck	95	8.14575.0500
(-)-Citronellal	Sigma-Aldrich	96	373753
(+)-Citronellal	Sigma-Aldrich	90	343641
n-Tetradecan	Merck	99	8.14767.0250
n-Hexan	Roth	99	T908.1

Stoff	Firma	Reinheit ≥ / %	Artikel Nr.
Toluol	Sigma-Aldrich	99,9	650579
1,4-Dioxan	Roth	99,5	4626.2
Acetonitril	Sigma-Aldrich	99,8	271004
Tetrahydrofuran	Roth	99,5	6788.2
Citronellol	Merck	98	8.18554.0250
3,7-Dimethyl-1-octanol	Sigma-Aldrich	98	305774
Isopulegole (Isomerengemisch)	Alfa-Aesar	97	B20260
(-)-Isopulegol	Sigma-Aldrich	98	W296236
(+)-Isopulegol	Sigma-Aldrich	99	59765
Menthol	Acros	99	125390050
(-)-Menthol	Fluka	99	63660
(+)-Menthol	Fluka	99	63658
neo-Menthol	Fluka	99,5	72135
iso-Menthol	ABCR	k.A.	AB166407
Dihydrocitronellal	Essencia	k.A.	70-2690-0
Citral	Merck	97	8.02489.2500
n-Dodecan	Sigma-Aldrich	99	D221104
Trifluoressigsäure	Roth	99,9	6957.1
(R)-(+)-2-(Diphenylmethyl)pyrrolidin	Sigma-Aldrich	97	552542
(S)-(-)-2-(Diphenylmethyl)pyrrolidin	Sigma-Aldrich	97	552534
1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluorborat	Merck	98	4.90049.0100
Cyclisierung Citronellal			
Zirkoniumisopropoxid	Sigma-Aldrich	70 % in 1-Propanol	333972
2-Propanol	Sigma-Aldrich	99,5	278475
Schwefelsäure	Sigma-Aldrich	95 - 98	320501
H-ZSM 5 (SiO ₂ :Al ₂ O ₃ = 27)	Clariant	k.A.	BEEZ00016-1
Zink(II)-bromid	Sigma-Aldrich	98	02128
Zink(II)-chlorid	Riedel-de Haën	98	31650
Fe(III)-chlorid	Sigma-Aldrich	97	157740
Zinn(II)-chlorid	Alfa-Aesar	99	041960
Molybdätosphorsäure	Sigma-Aldrich	99,9	221856
Wolframatosphorsäure	Fluka	k.A.	79690

9.4 Versuchsaufbau der enantioselektiven Hydrierung von Citral

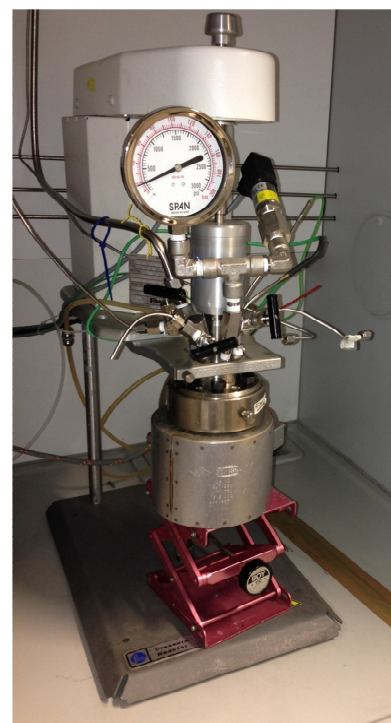
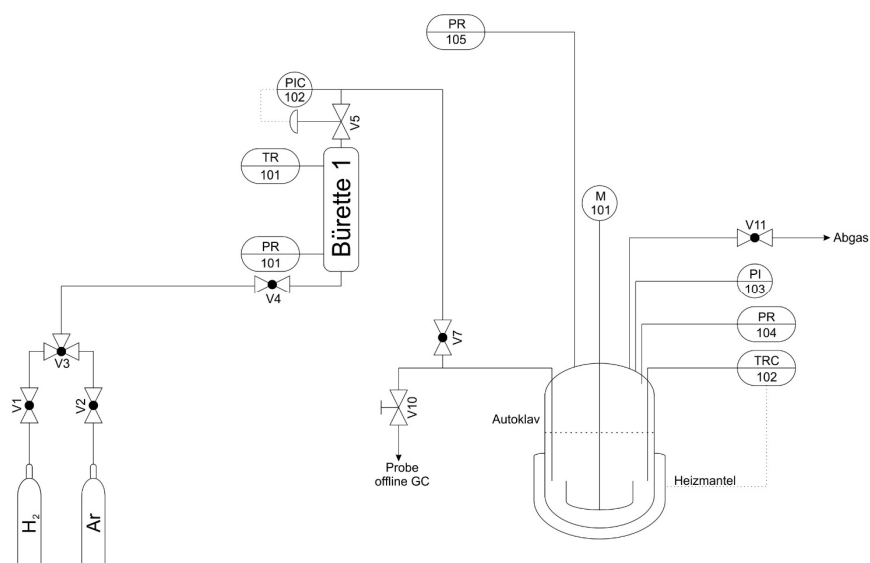


Abbildung 76: Fließbild (links) und Fotografie (rechts) des verwendeten Batch-Reaktors (Parr 4560; Steuergerät Parr 4848) zur enantioselektiven Citralhydrierung.

9.5 Charakterisierung

9.5.1 Messung der Korngrößen

Tabelle 21: Ergebnisse der Partikelgrößenmessung verschiedener Katalysatoren.

Material	d _{90%} / μm	d _{50%} / μm	d _{10%} / μm
H-BEA-25	13,6	5,25	2,78
	9,9*	3,7*	
H-BEA-35	19,4*	9,5*	k.A.
H-BEA-150	20,2*	6,7*	k.A.
1%Ru/H-BEA-25 reduziert bei 350 °C	21,5	5,27	2,19
1%Ru/H-BEA-25 reduziert bei 650 °C	10,7	3,84	0,178

*Herstellerangabe

9.5.2 Röntgenpulverdiffraktogramm von Pd/SiO₂

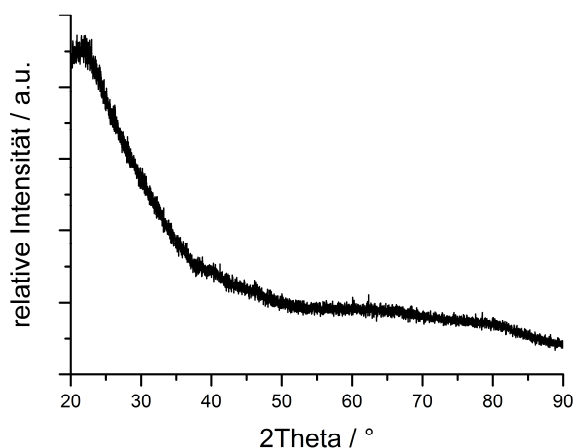


Abbildung 77: Röntgenpulverdiffraktogramm von Pd/SiO₂ (zuvor bei 700 °C kalziniert).

9.6 Analytik über Gaschromatographie

9.6.1 Kalibrierung

Die Kalibrierung der Gaschromatographen wurde in regelmäßigen Abständen überprüft. Dazu wurden Verdünnungsreihen der unterschiedlichen Substanzen in n-Hexan hergestellt und jeweils dreimal im Gaschromatographen vermessen. Die Standardabweichung hierbei lag bei etwa 1 %.

Tabelle 22: Kalibrierfaktoren der verwendeten Stoffe.

KF / mol L ⁻¹ FE ⁻¹ (RRF bezogen auf internen Standard)		
Substanz	DB-Wax	Lipodex
n-Tetradecan	2,11 10 ⁻⁸ (1,00)	-
n-Dodecan	-	2,51 10 ⁻⁸ (1,00)
Dihydrocitronellal	3,54 10 ⁻⁸ (1,68)	3,47 10 ⁻⁸ (1,38)
Citronellal	3,92 10 ⁻⁸ (1,86)	3,53 10 ⁻⁸ (1,41)
Isopulegole	3,51 10 ⁻⁸ (1,67)	-
Menthole	3,15 10 ⁻⁸ (1,50)	-
Citral	-	3,66 10 ⁻⁸ (1,46)
Citronellol	3,41 10 ⁻⁸ (1,62)	3,52 10 ⁻⁸ (1,40)
Nerol	-	3,63 10 ⁻⁸ (1,45)
Geraniol	-	3,63 10 ⁻⁸ (1,45)
3,7-Dimethyl-1-octanol	3,23 10 ⁻⁸ (1,53)	3,31 10 ⁻⁸ (1,32)
DFP (p-Menthan)*	2,84 10 ⁻⁸ (1,45)	-
Dimere*, **	1,95 10 ⁻⁸ (0,48)	-

* Geschätzt nach *de Saint Laumer* [160]; ** bezogen auf Citronellal

9.6.2 Analysenbedingungen sowie Spezifikationen der verwendeten GC-Säulen

Tabelle 23: Analysenbedingungen der Gaschromatographie sowie Spezifikationen der verwendeten Trennsäulen.

		DB-Wax Agilent	HYDRODEX beta-TBDAC Macherey-Nagel
Einsatz		Citronellal → Isopulegol	Citral → Citronellal
		Citronellal → Menthol	Enantiomerenüberschuss Citronellal
Säule	Stationäre Phase	Polyethylenglykol, polar	Heptakis-(2,3-di-O-acetyl-6-O-t-butyltrimethylsilyl)- β -cyclodextrin
	Länge	30 m	25 m
	Innendurchmesser	0,25 mm	0,25 mm
Ofen	Ofentemperatur	75 °C 5 min	70 °C 1 min
		1 K min ⁻¹ 108 °C 0 min	1 K min ⁻¹ 110 °C 0 min
		5 K min ⁻¹ 140 °C 0 min	4 K min ⁻¹ 180 °C 5 min
		20 K min ⁻¹ 220 °C 5 min	
Säule	Injektortemperatur	250 °C	240 °C
	Anfangskapillardruck	1,054 bar	1,022 bar
	Spülen Probe	5 x	2 x
	Spülen Aceton	Vorher 6 x nachher 6 x	Vorher 6 x nachher 6 x
	Pumpen Probe	5 x	5 x
	Injektionsmenge	0,5 μ L	0,5 μ L
	Split Verhältnis	30 : 1	30 : 1
	Total-Flow	40,1 mL min ⁻¹	34,6 mL min ⁻¹
	Eluens	Helium	Helium
	Fluss des Eluens	1,2 mL min ⁻¹	1,2 mL min ⁻¹
Detektor	Detektor	FID	FID
	Detektortemperatur	250 °C	240 °C
	H ₂ -Fluss	40 mL min ⁻¹	40 mL min ⁻¹
	Luft-Fluss	400 mL min ⁻¹	400 mL min ⁻¹

9.7 Modellierung der Kinetik

9.7.1 Sensitivitätsplots

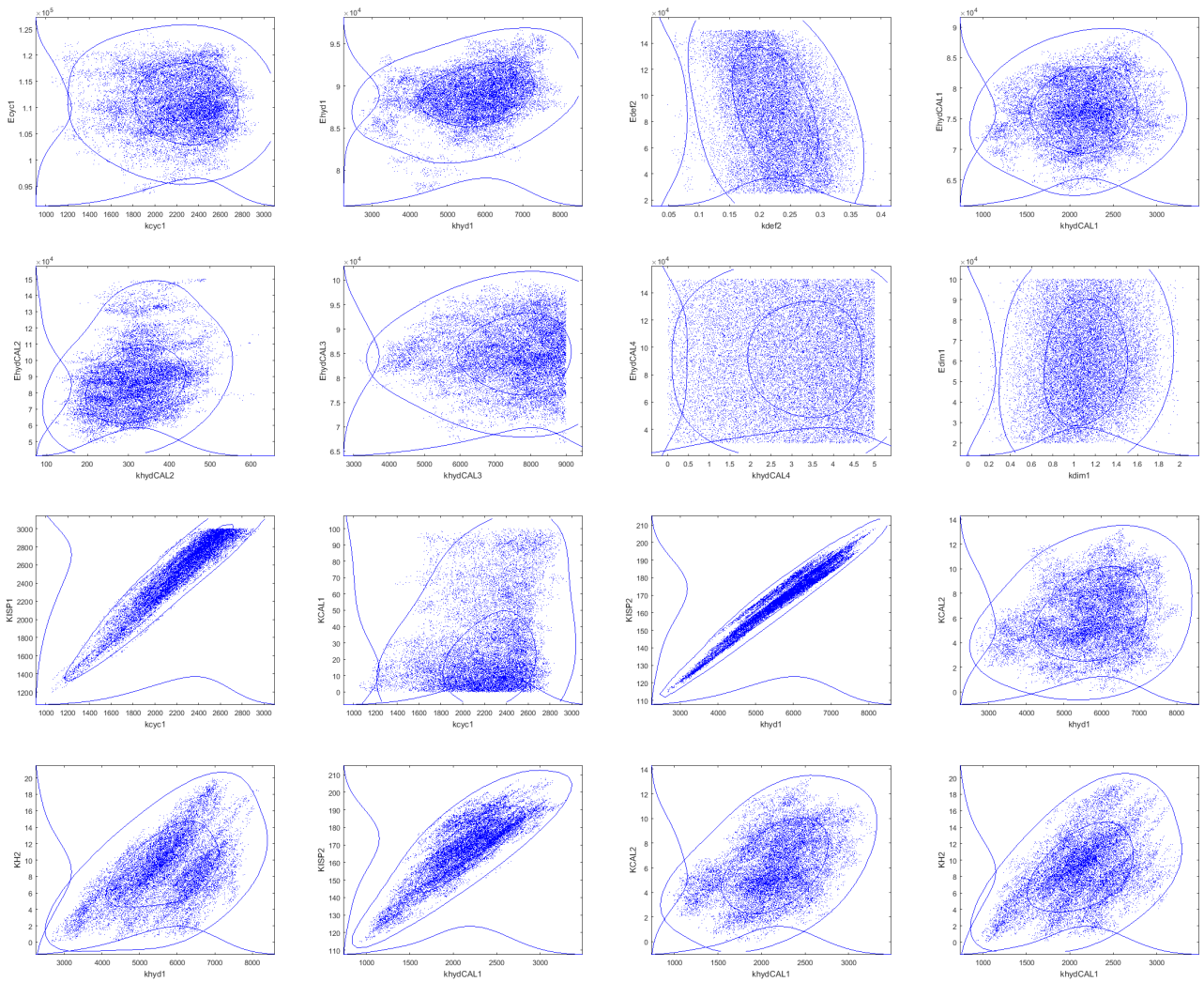


Abbildung 78: Sensitivitätsplots der kinetischen Modellierung.

9.7.2 Korrelationsmatrix

Tabelle 24: Korrelationsmatrix der geschätzten Parameter.

kyc1																					
kyc1	1,000	khyd1																			
khyd1	0,298	1,000 kdef2																			
kdef2	0,247	0,275	1,000 khydCAL1																		
khydCAL1	0,374	0,974	0,270	1,000 khydCAL2																	
khydCAL2	0,318	0,907	0,229	0,923	1,000 khydCAL3																
khydCAL3	0,328	0,957	0,264	0,952	0,885	1,000 khydCAL4															
khydCAL4	0,294	0,322	-0,058	0,351	0,472	0,318	1,000 kdim1														
kdim1	0,080	0,168	0,034	0,167	0,214	0,161	-0,019	1,000 KCAL1													
KCAL1	0,306	0,648	0,174	0,633	0,623	0,632	0,777	-0,203	1,000 KCAL2												
KCAL2	-0,005	0,523	0,051	0,588	0,577	0,541	0,452	-0,078	0,619	1,000 KISP1											
KISP1	0,994	0,259	0,237	0,334	0,275	0,291	0,240	0,098	0,244	-0,023	1,000 KISP2										
KISP2	0,285	0,996	0,277	0,965	0,890	0,951	0,253	0,188	0,595	0,476	0,250	1,000 KH2									
KH2	0,445	0,922	0,272	0,909	0,904	0,891	0,588	0,105	0,764	0,432	0,392	0,900	1,000 Ecyc1								
Ecyc1	0,192	-0,085	0,026	-0,059	-0,065	-0,074	-0,131	0,076	-0,198	-0,264	0,189	-0,073	-0,057	1,000 Ehyd1							
Ehyd1	0,124	0,011	0,035	-0,003	-0,033	0,005	-0,169	0,096	-0,152	-0,234	0,129	0,030	-0,004	0,592	1,000 Edef2						
Edef2	-0,065	-0,021	-0,447	-0,020	-0,008	-0,018	0,094	-0,008	0,015	0,061	-0,066	-0,027	-0,023	-0,016	-0,002	1,000 EhydcAL1					
EhydcAL1	0,044	0,049	0,045	0,057	0,001	0,041	-0,175	0,091	-0,150	-0,319	0,027	0,074	0,050	0,793	0,348	-0,038	1,000 EhydcAL2				
EhydcAL2	-0,016	0,003	-0,001	-0,005	0,135	-0,003	0,049	0,108	-0,064	-0,139	-0,027	0,006	0,062	0,413	0,088	-0,019	0,358	1,000 EhydcAL3			
EhydcAL3	0,021	0,077	0,040	0,050	0,023	0,193	-0,121	0,061	-0,045	-0,201	0,011	0,093	0,074	0,409	0,205	-0,014	0,433	0,135	1,000 EhydcAL4		
EhydcAL4	-0,071	-0,066	0,033	-0,086	-0,077	-0,068	-0,272	0,022	-0,216	-0,118	-0,056	-0,048	-0,140	0,087	0,078	-0,028	0,016	0,126	0,034	1,000 Edim1	
Edim1	-0,012	0,047	0,002	0,041	0,042	0,040	0,012	0,028	0,022	0,006	-0,015	0,047	0,042	-0,058	0,201	0,038	-0,030	0,021	0,024	-0,019	1,000

9.8 Versuchsübersichten

9.8.1 Enantioselektive Hydrierung von Citral

Tabelle 25: Übersicht durchgeführter Versuche sowie Ergebnisse nach 1 h der enantioselektiven Hydrierung von Citral. Es wurden jeweils 10 mL Citral, 150 mL Lösemittel sowie 0,5 g Pd/SiO₂ eingesetzt. Die Rührerdrehzahl lag bei 1000 rpm.

#	Zusätze	Menge*	T _{Rxn.} / °C	p / bar	Lösemittel	X / %	S _{CAL} / %	S _{DHC} / %	ee / %
V_65	keine	-	80	20	n-Hexan	77	66	25	0
V_90	IL + DMP + TFA	2 x	80	20	n-Hexan	57	55	1	40
V_96	IL + DMP + TFA	1 x	80	20	n-Hexan	69	77	0	44
V_97	IL + DMP + TFA	0,6 x	80	20	n-Hexan	38	76	0	44
V_98	IL + DMP + TFA	0,4 x	80	20	n-Hexan	16	69	0	9
V_99	DMP + TFA	1 x	80	20	n-Hexan	41	52	2	19
V_100	IL	1 x	80	20	n-Hexan	19	97	0	0
V_102	IL + DMP	1 x	80	20	n-Hexan	50	66	1	2
V_103	IL + TFA	1 x	80	20	n-Hexan	7	48	0	0
V_105	IL + DMP + TFA	1 x	40	20	n-Hexan	33	74	3	9
V_106	IL + DMP + TFA	1 x	60	20	n-Hexan	35	77	2	33
V_107	IL + DMP + TFA	1 x	100	20	n-Hexan	69	68	0	44
V_108	IL + DMP + TFA	1 x	80	10	n-Hexan	78	76	0	47
V_109	IL + DMP + TFA	1 x	80	40	n-Hexan	66	73	1	43
V_111	IL + DMP + TFA	1 x	80	5	n-Hexan	78	80	0	47
V_112	IL + DMP + TFA	1 x	80	0**	n-Hexan	10	0	0	-
V_113	IL + DMP + TFA	1 x	80	5	Toluol	56	75	0	47
V_114	IL + DMP + TFA	1 x	80	5	Dioxan	71	83	0	61
V_122***	IL + DMP + TFA	1 x	80	20	n-Hexan	70	79	0	47

* Bezogen auf 0,25 g IL, 0,25 g DMP und 0,1 mL TFA

** Reaktion im Dreihalskolben unter H₂-Fluss durchgeführt

*** Pd/SiO₂ vor der Reduktion bei 700 °C kalziniert

Versuchsnummer: V_65

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	46	62	13	0
40	71	60	17	0
60	77	66	25	0
90	92	52	27	0
120	96	50	32	0
180	98	47	39	0
253	100	45	43	0
300	100	43	46	0

Versuchsnummer: V_90

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	37	41	0	39
40	44	47	0	40
60	57	55	1	40
135	77	52	1	39
170	81	52	1	39
240	85	51	1	39

Versuchsnummer: V_96

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	52	76	0	45
40	63	76	0	45
60	69	77	0	44
120	73	77	0	44
180	74	76	0	44
240	75	76	0	43

Versuchsnummer: V_97

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	35	75	0	45
40	37	75	0	44
60	38	76	0	44
120	49	50	0	43
180	50	51	0	41
240	48	59	0	40

Versuchsnummer: V_98

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	14	71	0	9
40	16	69	0	9
60	16	75	0	8
120	22	70	0	8
180	26	69	0	8
240	29	70	0	8

Versuchsnummer: V_99

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	32	49	0	26
40	37	49	0	22
60	41	52	2	19
130	52	54	2	14
190	59	56	3	12
230	63	57	3	11

Versuchsnummer: V_100

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	14	97	0	0
40	17	97	0	0
60	19	97	0	0
180	24	96	0	0
240	30	96	0	0

Versuchsnummer: V_102

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	40	62	1	3
40	47	65	1	2
60	50	66	1	2
120	55	66	2	2
180	59	67	2	1
230	61	67	2	2

Versuchsnummer: V_103

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	2	88	0	0
40	5	61	0	0
60	7	48	0	0
120	9	49	0	0
180	11	47	0	0
230	13	48	0	0

Versuchsnummer: V_105

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	26	74	3	10
40	31	74	3	10
60	33	74	3	9
120	36	74	4	8
180	38	74	4	9
230	38	76	4	8

Versuchsnummer: V_106

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	25	77	3	30
40	31	76	2	32
60	35	77	2	33
120	41	77	2	35
180	43	79	2	36
230	45	79	2	36

Versuchsnummer: V_107

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	63	68	0	45
40	68	68	0	45
60	69	68	0	44
120	72	67	1	43
170	72	67	1	43
230	73	67	1	42

Versuchsnummer: V_108

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	47	72	0	47
40	66	74	0	47
60	78	76	0	47
120	88	75	0	46
190	89	75	0	46
220	89	75	0	46

Versuchsnummer: V_109

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	51	70	1	43
40	62	72	1	43
60	66	73	1	43
120	68	73	1	42
190	69	72	1	42
220	69	73	1	42

Versuchsnummer: V_111

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	50	78	0	47
40	70	80	1	47
60	78	80	0	47
120	87	79	1	47
170	86	80	1	47
220	87	80	0	47

Versuchsnummer: V_112

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	9	0	0	-
40	9	0	0	-
60	10	0	0	-

Versuchsnummer: V_113

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	35	72	0	60
40	47	74	0	61
60	56	75	0	61
120	78	75	0	62
190	95	77	0	62
220	99	77	0	62

Versuchsnummer: V_114

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	58	80	0	55
40	65	81	0	55
60	71	83	0	55
120	81	84	1	54
190	87	85	0	54
220	91	84	0	54

Versuchsnummer: V_122

t / min	X / %	Selektivität / %		ee / %
		CAL	DHC	
20	37	85	0	47
40	60	69	0	48
60	70	79	0	48
240	84	80	0	47

9.8.2 Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal

Tabelle 26: Übersicht durchgeführter Versuche zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal. Es wurden jeweils 4,5 g Citronellal, 150 mL Lösemittel sowie 0,5 g Katalysator eingesetzt. Die Rührerdrehzahl lag bei 1000 rpm.

#	Charge	Metall (wt%)	Präkursor	SiO ₂ :Al ₂ O ₃	T _{Red.} / °C	T _{Rxn.} / °C	p / bar	Lösemittel
V_159	JP_51	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	n-Hexan
V_160	JP_51	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	80	25	n-Hexan
V_161	JP_51	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	120	25	n-Hexan
V_162	JP_51	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	45	n-Hexan
V_163	JP_51	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	15	n-Hexan
V_168	JP_54	Ru (4)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	n-Hexan
V_172	JP_53	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	Acetonitril
V_176	JP_53	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	THF
V_177	JP_52	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	n-Hexan
V_179	JP_62	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	Dioxan
V_180	JP_56	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_181	JP_62	Ru (4)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_182	JP_62	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	Toluol
V_183	JP_59	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	35	350	100	25	n-Hexan
V_184	JP_61	Ru (4)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	35	350	100	25	n-Hexan
V_185	JP_57	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_186	JP_60	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	35	350	100	25	n-Hexan
V_187	JP_56	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	350	100	25	Dioxan
V_200	JP_66	Pd (2)	Pd(NO ₃) ₂ xH ₂ O	25	450	100	25	n-Hexan
V_201	JP_53	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	60	25	n-Hexan
V_204	JP_64	Pt (2)	Pt(acac) ₂	25	350	100	25	n-Hexan
V_205	JP_68	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	350	100	15	Dioxan
V_271	JP_79	Ag (2)	AgNO ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_272	JP_80	Au (2)	HAuCl ₄	25	350	100	25	n-Hexan
V_274	JP_83	Ru (1)	Ru(acac) ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_277	JP_86	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	500; 350*	100	25	n-Hexan
V_278	JP_85	Ru (1)	Ru ₃ (CO) ₁₂	25	350	100	25	n-Hexan
V_282	JP_90	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	500	100	25	n-Hexan
V_285	JP_84	Ru (1)	RuCl ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_286	JP_92	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_288	JP_94	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	350	100	25	n-Hexan
V_290	JP_95	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	450	100	25	n-Hexan
V_292	JP_101	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	550	100	25	n-Hexan
V_293	JP_98	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	650	100	25	n-Hexan
V_294	JP_102	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	650	100	25	n-Hexan
V_295	JP_99	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	250	100	25	n-Hexan
V_296	JP_100	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	150	250	100	25	n-Hexan

#	Charge	Metall (wt%)	Präkursor	SiO ₂ :Al ₂ O ₃	T _{Red.} / °C	T _{Rxn.} / °C	p / bar	Lösemittel
V_299	JP_105	Ru (1)	Ru(acac) ₃	25	650	100	25	n-Hexan
V_302	JP_107	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	650	100	25	n-Hexan
V_303	JP_108	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	250	100	25	n-Hexan
V_304	JP_109	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	350	100	25	n-Hexan
V_305	JP_113	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	450	100	25	n-Hexan
V_306	JP_114	Ru (1)	Ru(acac) ₃	25	250	100	25	n-Hexan
V_308	JP_116	Ru (2)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	550	100	25	n-Hexan
V_315	JP_106	Ru (1)	Ru(NO)(NO ₃) ₃	25	650	100	25	Dioxan

*Zeolith wurde vor der Imprägnierung bei 500 °C vor-reduziert, nach der Imprägnierung bei 350 °C

Tabelle 27: Ergebnisse der durchgeführten Versuche zur Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal zum Zeitpunkt der maximalen Selektivität zu den Mentholen. Es wurden immer 4,5 g Citronellal, 150 mL Lösemittel sowie 0,5 g Katalysator eingesetzt. Die Rührerdrehzahl lag bei 1000 rpm.

#	t _{Smax} / min	S _{MTe} / %	S _{ISPe} / %	S _{Hyd} / %	S _{DFP} / %	X _{MT} / %
V_159	60	71	3	22	1	71
V_160	147	57	2	36	1	70
V_161	40	67	2	16	13	80
V_162	40	62	1	32	3	70
V_163	270	75	1	12	5	75
V_168	20	67	0	25	4	71
V_172	40	0	19	9	0	-
V_176	120	89	0	6	1	64
V_177	150	74	2	19	3	72
V_179	60	90	1	5	4	77
V_180	240	77	1	17	2	73
V_181	140	37	0	56	1	71
V_182	180	71	2	10	14	74
V_183	180	75	2	16	3	69
V_184	40	55	1	37	4	68
V_185	150	60	1	35	2	72
V_186	60	70	3	22	4	69
V_187	360	91	0	7	2	76
V_200	20	42	0	26	24	84
V_201	180	33	4	57	0	70
V_204	90	79	2	8	3	71
V_205	360	93	0	5	2	79
V_271	300	28	60	2	2	73
V_272	300	22	64	2	3	72
V_274	300	82	1	8	3	68
V_277	240	81	0	14	1	71
V_278	180	83	1	6	3	73
V_282	60	87	1	8	3	75
V_285	180	83	2	5	3	75

#	t _{Smax} / min	S _{MTe} / %	S _{ISPe} / %	S _{Hyd} / %	S _{DFP} / %	x _{MT} / %
V_286	120	77	0	18	1	69
V_288	60	65	1	26	2	73
V_290	60	82	2	11	2	72
V_292	60	85	0	9	3	75
V_293	20	85	1	12	1	75
V_294	40	87	1	9	2	75
V_295	300	72	2	21	1	69
V_296	300	14	6	79	0	68
V_299	60	88	3	7	1	74
V_302	40	79	1	16	3	74
V_303	300	43	6	49	0	70
V_304	120	54	0	41	1	70
V_305	60	69	0	26	2	71
V_306	300	34	56	6	1	70
V_308	60	64	1	26	3	71
V_315	60	92	2	3	2	79

Versuchsnummer: V_159

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	77	24	51	3	14	6	0
40	99	52	25	1	6	15	1
60	100	71	3	0	1	21	1
139	100	65	0	0	0	22	8
180	100	61	0	0	0	22	12
240	100	57	0	0	0	23	16
300	100	54	0	0	0	23	19
360	100	51	0	0	0	23	21

Versuchsnummer: V_160

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
27	59	17	39	4	24	10	0
40	90	21	40	3	19	11	0
60	97	29	32	2	16	16	0
147	100	57	2	0	1	35	1
240	100	56	0	0	0	36	2
300	100	55	0	0	0	36	2
360	100	54	0	0	0	36	3

Versuchsnummer: V_161

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	84	51	24	1	7	11	4
40	99	67	2	0	0	16	13
65	100	59	0	0	0	17	21
120	100	44	0	0	0	17	35
180	100	32	0	0	0	18	48
240	100	15	0	0	0	19	63
360	100	6	0	0	0	20	72

Versuchsnummer: V_162

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	86	45	20	1	9	21	0
40	99	62	1	0	0	32	3
65	100	60	0	0	0	33	5
131	100	54	0	0	0	34	10
184	100	49	0	0	0	34	16
242	100	48	0	0	0	35	16
290	100	44	0	0	0	36	18
360	100	43	0	0	0	36	20

Versuchsnummer: V_163

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	76	10	75	1	9	1	0
40	96	17	71	1	7	2	1
65	99	23	64	1	6	4	1
131	100	56	29	0	3	9	2
184	100	67	16	0	2	10	3
242	100	75	2	0	0	12	6
270	100	75	1	0	0	12	6
360	100	69	0	0	0	13	11

Versuchsnummer: V_168

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	96	67	0	0	1	24	4
40	100	66	0	0	0	26	6
60	100	61	0	0	0	25	8
90	100	58	0	0	0	26	11
120	100	56	0	0	0	26	13
180	100	53	0	0	0	27	16
240	100	50	0	0	0	27	19
330	100	49	0	0	0	27	20

Versuchsnummer: V_172

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	16	0	26	1	7	1	0
40	25	0	19	1	7	0	0
60	36	0	13	0	7	0	0

Versuchsnummer: V_176

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
13	70	39	49	1	4	2	0
20	96	57	34	1	2	3	1
30	98	67	24	0	2	3	1
40	99	76	15	0	2	4	1
60	99	85	5	0	1	4	1
90	99	89	1	0	0	5	1
120	100	89	0	0	0	6	1

Versuchsnummer: V_177

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	68	21	60	2	9	4	1
20	83	27	52	2	9	6	1
40	95	40	38	1	8	9	1
60	100	54	23	1	5	13	1
80	100	69	8	0	2	17	2
120	100	73	2	0	0	19	3
150	100	74	2	0	0	19	3
180	100	72	0	0	0	19	4
250	100	68	0	0	0	20	8

Versuchsnummer: V_179

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	93	36	58	1	2	1	1
20	97	50	46	1	1	2	1
30	98	71	23	0	1	3	2
40	99	83	10	0	1	3	3
50	99	90	3	0	0	4	3
60	100	90	1	0	0	4	4
90	100	88	1	0	0	4	7
120	100	87	1	0	0	4	8
150	100	85	1	0	0	4	10

Versuchsnummer: V_180

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	55	14	64	4	9	3	3
20	73	15	63	4	9	3	2
30	85	16	65	3	9	3	2
40	91	19	63	3	8	4	2
60	96	22	58	2	8	5	2
90	99	32	47	0	7	8	3
120	100	48	31	0	5	11	2
240	100	77	1	0	0	17	2

Versuchsnummer: V_181

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	77	22	19	5	29	22	1
15	87	23	17	4	26	25	1
20	93	26	14	2	22	30	1
25	97	29	10	1	17	37	1
30	99	33	7	1	13	43	1
40	100	36	3	0	4	52	1
60	100	37	0	0	1	55	1
139	100	38	1	0	0	56	2
180	100	37	1	0	0	55	3

Versuchsnummer: V_182

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	71	15	67	2	7	3	4
20	86	19	64	1	7	2	5
30	94	25	57	1	6	2	5
40	98	30	51	1	6	3	6
50	99	35	46	1	6	4	6
60	99	42	38	1	5	4	8
90	100	55	23	0	4	6	10
130	100	63	13	0	3	7	12
180	100	69	2	0	1	9	16
240	100	66	2	0	1	9	21

Versuchsnummer: V_183

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	67	10	64	3	10	3	2
20	86	15	63	2	9	4	1
30	96	23	55	2	7	6	1
40	99	32	46	1	6	8	2
60	100	53	25	1	3	12	2
90	100	70	6	0	1	15	2
120	100	72	1	0	0	16	5
180	100	75	2	0	0	15	3

Versuchsnummer: V_184

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
5	55	18	33	3	28	11	1
10	79	23	33	2	22	13	2
20	97	46	12	1	9	28	2
30	99	54	3	0	2	35	3
40	100	55	1	0	0	36	4
50	100	55	1	0	1	37	4
60	100	54	1	0	0	37	5
90	100	51	1	0	0	37	7
120	100	48	1	0	0	37	10
180	100	40	1	0	0	37	16

Versuchsnummer: V_185

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	72	22	35	5	23	13	1
20	85	27	35	4	17	14	1
30	95	34	28	2	13	18	1
40	99	43	19	1	9	23	1
50	100	51	11	1	6	28	1
60	100	57	4	0	2	32	1
90	100	60	1	0	0	34	1
150	100	60	1	0	0	35	2

Versuchsnummer: V_186

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	74	17	52	2	16	7	1
20	91	27	47	2	10	8	1
30	98	41	34	1	7	12	2
40	99	55	20	0	4	16	2
50	100	65	8	0	1	18	3
60	100	70	3	0	0	20	4
95	100	67	2	0	0	20	6
120	100	65	1	0	0	21	9
155	100	63	1	0	0	21	12

Versuchsnummer: V_187

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
5	17	18	51	3	9	0	5
10	35	17	65	3	7	2	1
20	80	30	62	2	3	1	1
40	96	41	51	2	2	2	1
60	99	50	43	2	2	3	1
90	99	59	33	1	2	3	1
120	99	67	25	1	1	4	1
190	100	80	12	1	1	5	1
240	100	88	3	0	0	6	2
300	100	90	1	0	0	7	2
360	100	91	0	0	0	7	2

Versuchsnummer: V_200

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
13	100	42	0	23	0	2	0
20	100	42	0	24	0	2	1
30	100	41	0	23	0	2	1
40	100	40	0	23	0	2	1
60	100	39	0	22	0	3	1
90	100	39	0	22	0	3	1
120	100	37	0	21	0	3	1

Versuchsnummer: V_201

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	18	11	30	8	23	7	3
20	45	15	26	8	31	13	0
40	64	17	23	7	31	18	0
60	78	18	20	5	28	22	0
90	91	21	17	3	24	29	0
120	96	25	13	2	19	37	0
160	99	31	7	1	10	47	0
180	99	33	4	0	6	50	0

Versuchsnummer: V_204

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	96	63	22	6	1	3	1
20	99	71	16	6	0	3	1
30	100	74	11	5	0	3	1
40	100	78	8	4	0	4	2
50	100	78	5	4	0	4	2
60	100	78	4	3	0	5	2
90	100	79	2	3	0	6	3
120	100	78	1	2	0	6	5

Versuchsnummer: V_204

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
10	55	14	64	4	9	3	3
20	73	15	63	4	9	3	2
30	85	16	65	3	9	3	2
40	91	19	63	3	8	4	2
60	96	22	58	2	8	5	2
90	99	32	47	0	7	8	3
120	100	48	31	0	5	11	2

Versuchsnummer: V_205

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	50	28	65	2	4	1	0
40	90	36	57	1	2	3	0
60	98	43	51	1	1	2	1
90	99	51	43	1	1	3	1
120	99	60	34	1	1	3	1
165	100	72	22	1	1	4	1
240	100	85	8	0	0	5	1
300	100	91	2	0	0	5	1
360	100	93	0	0	0	5	2

Versuchsnummer: V_271

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	34	10	47	2	27	6	0
40	66	15	54	1	10	5	0
60	81	22	60	0	6	3	1
90	88	21	61	0	4	2	2
120	96	15	70	0	2	1	1
170	99	19	69	0	1	1	2
240	100	24	65	0	1	1	2
300	100	28	60	0	1	1	2

Versuchsnummer: V_272

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	32	31	32	2	12	4	0
40	73	14	63	0	6	4	0
60	86	16	69	0	4	2	1
90	93	13	66	0	2	2	1
120	98	10	78	0	1	1	2
180	100	14	74	0	1	1	2
240	100	18	69	0	1	1	2
300	100	22	64	0	1	1	3

Versuchsnummer: V_274

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	96	20	64	0	4	6	0
40	99	16	70	1	3	2	3
60	100	23	64	1	3	3	1
90	100	33	52	1	2	4	1
120	100	45	39	0	2	5	3
180	100	69	14	0	1	7	2
240	100	79	3	0	0	7	4
300	100	82	1	0	0	8	3

Versuchsnummer: V_277

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	98	29	57	4	4	4	0
40	100	44	41	3	3	8	0
60	100	55	30	2	2	10	0
90	100	70	14	1	1	12	0
120	100	78	5	0	0	13	0
180	100	81	1	0	0	14	1
240	100	81	0	0	0	14	1
300	100	81	0	0	0	14	2

Versuchsnummer: V_278

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	61	0	5	0	11	10
40	100	33	58	0	2	3	1
60	100	49	39	0	1	4	1
90	100	69	19	0	1	5	1
120	100	82	6	0	0	6	2
180	100	83	1	0	0	6	3
240	100	82	0	0	0	6	6
300	100	81	0	0	0	7	6

Versuchsnummer: V_282

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	58	34	1	1	5	0
40	100	80	10	0	0	7	1
60	100	87	1	0	0	7	3
90	100	84	0	0	0	8	5
120	100	82	0	0	0	8	8
180	100	77	0	0	0	8	13
240	100	74	0	0	0	8	15
300	100	70	0	0	0	8	19

Versuchsnummer: V_285

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	31	57	1	1	3	0
40	100	32	57	0	2	2	1
60	100	46	42	0	1	3	1
90	100	61	27	0	1	4	1
120	100	74	13	0	1	4	2
180	100	83	2	0	0	5	3
240	100	82	0	0	0	5	5
300	100	79	0	0	0	6	7

Versuchsnummer: V_286

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	62	7	0	2	23	1
40	100	65	1	0	0	26	2
60	100	63	1	0	0	26	5
90	100	60	1	0	0	26	6
120	100	58	0	0	0	27	10
180	100	54	0	0	0	27	14
240	100	50	0	0	0	28	17
300	100	48	0	0	0	28	19

Versuchsnummer: V_290

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	57	30	1	2	8	0
40	100	76	9	0	0	10	1
60	100	82	2	0	0	11	2
90	100	80	0	0	0	11	4
120	100	79	0	0	0	12	6
180	100	75	0	0	0	12	9
240	100	73	0	0	0	12	12
270	100	71	0	0	0	12	14

Versuchsnummer: V_292

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	72	19	0	1	7	1
40	100	84	4	0	0	8	1
60	100	85	0	0	0	9	3
90	100	83	0	0	0	9	6
120	100	80	0	0	0	9	8
180	100	76	0	0	0	9	12
240	100	73	0	0	0	10	15
300	100	70	0	0	0	10	18

Versuchsnummer: V_293

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	85	1	0	0	12	1
40	100	83	0	0	0	12	4
60	100	80	0	0	0	13	6
90	100	78	0	0	0	13	8
120	100	76	0	0	0	13	10
240	100	76	0	0	0	15	9
300	100	74	0	0	0	15	10

Versuchsnummer: V_294

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	84	6	0	0	8	1
40	100	87	1	0	0	8	2
60	100	85	0	0	0	8	4
90	100	81	0	0	0	9	8
120	100	79	0	0	0	9	9
180	100	75	0	0	0	9	13
240	100	72	0	0	0	9	15
300	100	70	0	0	0	10	19

Versuchsnummer: V_295

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	95	20	57	4	9	6	0
40	99	34	43	2	7	11	0
60	100	47	29	1	4	15	1
90	100	66	10	0	1	20	1
120	100	71	3	0	0	21	1
180	100	72	2	0	0	21	1
240	100	71	2	0	0	21	1
300	100	72	2	0	0	21	1

Versuchsnummer: V_296

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	49	7	14	13	45	16	0
40	60	7	13	10	46	21	0
60	67	7	14	9	47	21	0
90	75	8	14	7	47	23	0
120	83	8	14	6	46	25	0
180	93	9	11	3	43	32	0
240	97	11	9	2	34	40	0
300	99	14	6	1	23	55	0

Versuchsnummer: V_299

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	54	40	0	1	4	0
40	100	79	13	0	0	6	1
60	100	88	3	0	0	7	1
90	100	86	1	0	0	7	3
120	100	84	0	0	0	7	5
180	100	79	0	0	0	7	10
240	100	76	0	0	0	8	14
300	100	74	0	0	0	8	15

Versuchsnummer: V_302

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	78	2	0	0	15	1
40	100	79	1	0	0	16	3
60	100	77	0	0	0	16	5
90	100	74	0	0	0	17	7
120	100	72	0	0	0	17	9
180	100	68	0	0	0	18	12
240	100	66	0	0	0	18	15

Versuchsnummer: V_303

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	63	12	37	9	30	12	0
40	76	13	36	7	28	15	0
60	84	14	36	6	28	15	0
90	92	15	35	5	27	17	0
120	96	17	33	3	25	19	0
180	99	24	27	1	22	26	0
240	100	34	15	0	14	35	0
300	100	43	6	0	5	44	0

Versuchsnummer: V_305

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	97	29	27	2	19	19	0
40	99	47	8	0	7	34	0
60	100	51	2	0	1	39	0
90	100	54	0	0	0	41	1
120	100	54	0	0	0	41	1
180	100	53	0	0	0	41	1
240	100	54	0	0	0	41	1
300	100	53	0	0	0	41	1

Versuchsnummer: V_306

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	87	11	74	0	2	8	0
40	88	7	83	1	3	2	0
60	98	6	85	0	2	2	1
90	99	9	85	0	2	2	1
120	100	9	83	0	2	2	1
180	100	12	77	0	2	2	1
240	100	19	71	0	2	3	1
300	100	34	56	0	2	4	1

Versuchsnummer: V_308

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	100	50	17	0	7	18	1
40	100	63	4	0	1	24	2
60	100	64	1	0	0	26	3
90	100	63	1	0	0	26	4
120	100	61	1	0	0	26	4
180	100	59	1	0	0	26	5
240	100	58	1	0	0	26	6
300	100	57	1	0	0	27	8

Versuchsnummer: V_315

t / min	X / %	Selektivität / %					
		MTe	ISPe	DHC	COL	DMO	DFP
20	98	58	39	0	0	1	1
40	99	82	13	0	0	2	1
60	100	92	2	0	0	3	2
90	100	92	0	0	0	4	4
120	100	89	0	0	0	4	7
150	100	86	0	0	0	4	11

9.8.3 Kinetische Untersuchung

Cyclisierung von Citronellal in Argon-Atmosphäre

Versuchsnummer: V_223

Katalysatorcharge: JP_72_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,107	0,039	0,014	0,003	0,000	0,001
4	0,104	0,044	0,016	0,003	0,000	0,001
6	0,084	0,056	0,020	0,004	0,000	0,002
8	0,070	0,066	0,024	0,005	0,000	0,002
10	0,043	0,082	0,030	0,006	0,000	0,002
15	0,022	0,094	0,034	0,007	0,000	0,003
20	0,014	0,097	0,035	0,007	0,000	0,003
30	0,007	0,105	0,038	0,008	0,000	0,003
45	0,003	0,108	0,039	0,008	0,000	0,003
60	0,001	0,110	0,040	0,008	0,000	0,003
92	0,001	0,111	0,040	0,008	0,000	0,003

Versuchsnummer: V_224

Katalysatorcharge: JP_72_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 120 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,057	0,065	0,024	0,005	0,000	0,002
4	0,048	0,076	0,027	0,006	0,000	0,002
6	0,028	0,091	0,033	0,007	0,000	0,002
8	0,011	0,103	0,037	0,008	0,000	0,002
10	0,004	0,107	0,038	0,009	0,000	0,003
15	0,002	0,108	0,038	0,009	0,001	0,002
20	0,001	0,110	0,039	0,009	0,001	0,002
30	0,001	0,110	0,038	0,009	0,001	0,003
45	0,001	0,110	0,037	0,009	0,001	0,003
60	0,001	0,109	0,036	0,009	0,001	0,003

Versuchsnummer: V_225

Katalysatorcharge: JP_72_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 60 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,161	0,006	0,002	0,000	0,000	0,001
4	0,159	0,007	0,002	0,000	0,000	0,001
6	0,157	0,008	0,003	0,000	0,000	0,000
8	0,156	0,009	0,003	0,001	0,000	0,000
10	0,154	0,010	0,003	0,000	0,000	0,000
15	0,152	0,011	0,003	0,001	0,000	0,000
20	0,152	0,012	0,004	0,001	0,000	0,000
30	0,147	0,014	0,005	0,001	0,000	0,000
45	0,139	0,017	0,006	0,001	0,000	0,000
60	0,136	0,021	0,006	0,001	0,000	0,001
90	0,130	0,025	0,008	0,001	0,000	0,001

Versuchsnummer: V_226

Katalysatorcharge: JP_72_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 80 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,138	0,013	0,004	0,001	0,000	0,001
4	0,142	0,015	0,005	0,001	0,000	0,001
6	0,134	0,019	0,006	0,001	0,000	0,001
8	0,130	0,024	0,008	0,001	0,000	0,000
10	0,124	0,027	0,009	0,002	0,000	0,001
15	0,118	0,030	0,010	0,002	0,000	0,001
20	0,101	0,042	0,014	0,003	0,000	0,001
30	0,089	0,050	0,017	0,003	0,000	0,001
45	0,076	0,057	0,019	0,004	0,000	0,001
60	0,069	0,063	0,021	0,004	0,000	0,001
100	0,050	0,075	0,025	0,005	0,000	0,002

Versuchsnummer: V_228

Katalysatorcharge: JP_72_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 70 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,138	0,013	0,004	0,001	0,000	0,001
4	0,142	0,015	0,005	0,001	0,000	0,001
6	0,134	0,019	0,006	0,001	0,000	0,001
8	0,130	0,024	0,008	0,001	0,000	0,000
10	0,124	0,027	0,009	0,002	0,000	0,001
15	0,118	0,030	0,010	0,002	0,000	0,001
20	0,101	0,042	0,014	0,003	0,000	0,001
30	0,089	0,050	0,017	0,003	0,000	0,001
45	0,076	0,057	0,019	0,004	0,000	0,001
60	0,069	0,063	0,021	0,004	0,000	0,001
90	0,098	0,049	0,016	0,003	0,000	0,002

Versuchsnummer: V_231

Katalysatorcharge: JP_73_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,310	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,200	0,026	0,009	0,002	0,000	0,001
4	0,220	0,033	0,011	0,002	0,000	0,002
6	0,221	0,045	0,015	0,003	0,000	0,004
8	0,195	0,065	0,022	0,005	0,000	0,003
10	0,179	0,078	0,026	0,006	0,000	0,003
15	0,159	0,093	0,031	0,007	0,000	0,003
20	0,133	0,105	0,035	0,008	0,000	0,003
30	0,111	0,122	0,041	0,009	0,000	0,002
45	0,079	0,144	0,048	0,011	0,000	0,003
60	0,064	0,150	0,051	0,012	0,000	0,003
90	0,041	0,167	0,056	0,013	0,000	0,002

Versuchsnummer: V_232

Katalysatorcharge: JP_73_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,270	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,171	0,024	0,008	0,002	0,000	0,003
4	0,191	0,029	0,010	0,002	0,000	0,003
6	0,181	0,041	0,014	0,003	0,000	0,001
8	0,152	0,060	0,020	0,004	0,000	0,002
10	0,141	0,069	0,023	0,005	0,000	0,002
15	0,123	0,080	0,027	0,006	0,000	0,002
20	0,105	0,092	0,031	0,007	0,000	0,002
30	0,087	0,105	0,036	0,008	0,000	0,002
45	0,064	0,119	0,041	0,009	0,000	0,003
60	0,042	0,133	0,046	0,010	0,000	0,003
90	0,025	0,144	0,049	0,011	0,000	0,003

Versuchsnummer: V_233

Katalysatorcharge: JP_73_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹					
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	DFP	Dimere
0	0,310	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,200	0,026	0,009	0,002	0,000	0,001
4	0,220	0,033	0,011	0,002	0,000	0,002
6	0,221	0,045	0,015	0,003	0,000	0,004
8	0,195	0,065	0,022	0,005	0,000	0,003
10	0,179	0,078	0,026	0,006	0,000	0,003
15	0,159	0,093	0,031	0,007	0,000	0,003
20	0,133	0,105	0,035	0,008	0,000	0,003
30	0,111	0,122	0,041	0,009	0,000	0,002
45	0,079	0,144	0,048	0,011	0,000	0,003
60	0,064	0,150	0,051	0,012	0,000	0,003
90	0,041	0,167	0,056	0,013	0,000	0,002

Hydrierung der Isopulegole

Versuchsnummer: V_234

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,121	0,046	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,081	0,031	0,004	0,039	0,015	0,002	0,000	0,001
4	0,069	0,027	0,004	0,050	0,018	0,003	0,000	0,001
6	0,068	0,027	0,003	0,053	0,018	0,003	0,000	0,000
8	0,058	0,024	0,003	0,062	0,021	0,004	0,000	0,000
10	0,054	0,023	0,003	0,066	0,022	0,004	0,000	0,000
15	0,042	0,019	0,002	0,078	0,025	0,005	0,000	0,000
20	0,018	0,010	0,001	0,101	0,033	0,006	0,000	0,000
30	0,004	0,003	0,000	0,114	0,039	0,006	0,000	0,001
45	0,000	0,000	0,000	0,118	0,041	0,007	0,001	0,001
60	0,000	0,000	0,000	0,119	0,041	0,007	0,001	0,001
90	0,000	0,000	0,000	0,119	0,041	0,007	0,001	0,001
120	0,000	0,000	0,000	0,119	0,041	0,007	0,001	0,001
180	0,000	0,000	0,000	0,119	0,041	0,007	0,001	0,001

Versuchsnummer: V_235

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,175	0,065	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,127	0,047	0,007	0,039	0,017	0,002	0,000	0,002
4	0,128	0,048	0,007	0,042	0,018	0,003	0,000	0,002
6	0,118	0,045	0,006	0,052	0,020	0,003	0,000	0,001
8	0,107	0,042	0,006	0,064	0,023	0,004	0,000	0,001
10	0,098	0,040	0,005	0,072	0,025	0,004	0,000	0,001
15	0,073	0,032	0,004	0,094	0,031	0,006	0,000	0,001
20	0,055	0,025	0,003	0,114	0,037	0,007	0,000	0,001
30	0,034	0,017	0,001	0,134	0,044	0,008	0,000	0,001
45	0,011	0,007	0,000	0,156	0,053	0,009	0,000	0,001
60	0,003	0,002	0,000	0,164	0,057	0,009	0,000	0,001
90	0,000	0,000	0,000	0,166	0,059	0,009	0,000	0,001

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
120	0,001	0,000	0,000	0,167	0,059	0,009	0,001	0,001

Versuchsnummer: V_236

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,219	0,079	0,012	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,167	0,061	0,009	0,042	0,020	0,003	0,000	0,001
4	0,172	0,063	0,010	0,040	0,019	0,002	0,000	0,001
6	0,166	0,062	0,009	0,047	0,021	0,003	0,000	0,001
8	0,156	0,059	0,008	0,057	0,023	0,004	0,000	0,001
10	0,146	0,057	0,008	0,066	0,025	0,004	0,000	0,001
15	0,118	0,048	0,006	0,092	0,032	0,006	0,000	0,001
20	0,097	0,041	0,005	0,112	0,038	0,007	0,000	0,001
30	0,067	0,031	0,003	0,141	0,046	0,008	0,000	0,001
45	0,032	0,017	0,001	0,174	0,058	0,010	0,000	0,001
60	0,013	0,008	0,001	0,194	0,066	0,011	0,000	0,001
90	0,003	0,002	0,000	0,202	0,070	0,011	0,001	0,001
120	0,001	0,000	0,000	0,206	0,072	0,011	0,001	0,001

Versuchsnummer: V_237

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,028	0,069	0,004	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,029	0,012	0,001	0,038	0,013	0,002	0,000	0,000
4	0,025	0,011	0,001	0,043	0,014	0,003	0,000	0,000
6	0,015	0,007	0,001	0,052	0,017	0,003	0,000	0,000
8	0,009	0,005	0,000	0,057	0,018	0,003	0,000	0,000
10	0,005	0,003	0,000	0,060	0,020	0,003	0,000	0,000
15	0,001	0,001	0,000	0,064	0,022	0,004	0,000	0,000
20	0,000	0,000	0,000	0,065	0,022	0,004	0,000	0,000
30	0,000	0,000	0,000	0,065	0,022	0,004	0,001	0,000

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
45	0,000	0,000	0,000	0,065	0,022	0,004	0,001	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,065	0,021	0,004	0,001	0,001
90	0,000	0,000	0,000	0,064	0,020	0,004	0,002	0,001

Versuchsnummer: V_238

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 40 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,122	0,044	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,105	0,038	0,006	0,014	0,009	0,001	0,000	0,001
4	0,114	0,040	0,006	0,008	0,007	0,000	0,000	0,001
6	0,118	0,042	0,007	0,006	0,007	0,000	0,000	0,001
8	0,118	0,042	0,007	0,006	0,007	0,000	0,000	0,001
10	0,118	0,042	0,007	0,006	0,007	0,000	0,000	0,001
15	0,111	0,040	0,006	0,012	0,008	0,001	0,000	0,001
20	0,106	0,039	0,006	0,016	0,009	0,001	0,000	0,001
30	0,099	0,037	0,005	0,023	0,011	0,001	0,000	0,001
45	0,088	0,034	0,005	0,032	0,013	0,002	0,000	0,000
60	0,080	0,032	0,004	0,040	0,015	0,003	0,000	0,001
90	0,066	0,027	0,003	0,053	0,018	0,003	0,000	0,001
120	0,057	0,024	0,003	0,062	0,020	0,004	0,000	0,000

Versuchsnummer: V_239

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 15 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,121	0,045	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,077	0,029	0,004	0,041	0,015	0,002	0,000	0,002
4	0,097	0,036	0,005	0,022	0,010	0,001	0,000	0,001
6	0,099	0,037	0,005	0,021	0,010	0,001	0,000	0,000
8	0,094	0,035	0,005	0,026	0,011	0,002	0,000	0,000
10	0,088	0,034	0,005	0,034	0,013	0,002	0,000	0,000
15	0,078	0,031	0,004	0,041	0,015	0,003	0,000	0,000
20	0,061	0,026	0,003	0,057	0,019	0,004	0,000	0,000

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
30	0,054	0,024	0,003	0,063	0,021	0,004	0,000	0,001
45	0,026	0,014	0,001	0,090	0,029	0,005	0,000	0,001
55	0,014	0,008	0,001	0,102	0,033	0,006	0,000	0,001
90	0,003	0,002	0,000	0,112	0,038	0,006	0,001	0,001
120	0,001	0,000	0,000	0,115	0,039	0,007	0,001	0,001

Versuchsnummer: V_240

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 30 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,121	0,046	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,063	0,024	0,003	0,050	0,018	0,003	0,000	0,001
4	0,073	0,029	0,004	0,044	0,016	0,003	0,000	0,001
6	0,063	0,026	0,003	0,055	0,019	0,003	0,000	0,000
8	0,052	0,022	0,003	0,066	0,022	0,004	0,000	0,000
10	0,041	0,019	0,002	0,077	0,025	0,005	0,000	0,000
15	0,022	0,011	0,001	0,095	0,031	0,006	0,000	0,001
20	0,009	0,005	0,000	0,107	0,036	0,006	0,000	0,001
30	0,002	0,002	0,000	0,114	0,039	0,006	0,000	0,000
45	0,000	0,000	0,000	0,116	0,041	0,006	0,000	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,117	0,041	0,007	0,001	0,000

Versuchsnummer: V_242

Katalysatorcharge: JP_74_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,268	0,097	0,015	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,216	0,078	0,012	0,036	0,020	0,002	0,000	0,002
4	0,230	0,083	0,013	0,029	0,018	0,002	0,000	0,002
6	0,219	0,080	0,012	0,040	0,021	0,002	0,000	0,001
8	0,209	0,077	0,012	0,049	0,023	0,003	0,000	0,001
10	0,200	0,075	0,011	0,057	0,025	0,004	0,000	0,001
15	0,177	0,068	0,009	0,080	0,031	0,005	0,000	0,001
20	0,159	0,062	0,008	0,095	0,035	0,006	0,000	0,001

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
30	0,125	0,052	0,006	0,129	0,044	0,008	0,000	0,001
45	0,091	0,040	0,004	0,161	0,054	0,010	0,000	0,001
60	0,055	0,027	0,003	0,196	0,065	0,011	0,000	0,001
90	0,023	0,012	0,001	0,225	0,076	0,013	0,000	0,001
120	0,005	0,003	0,000	0,245	0,085	0,014	0,001	0,002
175	0,000	0,000	0,000	0,252	0,088	0,014	0,001	0,001

Versuchsnummer: V_247

Katalysatorcharge: JP_76_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 110 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,120	0,047	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,074	0,029	0,004	0,045	0,017	0,003	0,000	0,003
4	0,068	0,028	0,004	0,053	0,018	0,003	0,000	0,002
6	0,052	0,023	0,003	0,068	0,022	0,004	0,000	0,000
8	0,037	0,017	0,002	0,078	0,025	0,005	0,000	0,000
10	0,020	0,010	0,001	0,069	0,022	0,004	0,000	0,000
15	0,009	0,005	0,000	0,110	0,036	0,006	0,001	0,001
20	0,002	0,001	0,000	0,117	0,039	0,007	0,001	0,001
30	0,000	0,000	0,000	0,120	0,040	0,007	0,002	0,000
45	0,000	0,000	0,000	0,119	0,038	0,007	0,003	0,000
60	0,000	0,000	0,000	0,118	0,036	0,007	0,004	0,000
75	0,000	0,000	0,000	0,119	0,035	0,007	0,007	0,000
90	0,000	0,000	0,000	0,118	0,033	0,007	0,009	0,000

Versuchsnummer: V_250

Katalysatorcharge: JP_76_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 80 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,122	0,046	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,083	0,031	0,004	0,032	0,013	0,002	0,000	0,000
4	0,084	0,032	0,005	0,032	0,013	0,002	0,000	0,000
6	0,080	0,031	0,004	0,037	0,014	0,002	0,000	0,000
8	0,076	0,030	0,004	0,042	0,015	0,003	0,000	0,000

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
10	0,069	0,028	0,004	0,048	0,017	0,003	0,000	0,000
15	0,053	0,023	0,003	0,064	0,021	0,004	0,000	0,000
20	0,041	0,019	0,002	0,075	0,024	0,005	0,000	0,000
30	0,020	0,012	0,001	0,096	0,031	0,006	0,000	0,000
45	0,006	0,004	0,000	0,110	0,037	0,006	0,000	0,000
60	0,001	0,001	0,000	0,115	0,040	0,006	0,000	0,000
90	0,000	0,000	0,000	0,116	0,041	0,006	0,000	0,000

Versuchsnummer: V_254

Katalysatorcharge: JP_76_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 60 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹							
	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	Dimere
0	0,123	0,044	0,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,100	0,036	0,006	0,019	0,010	0,001	0,000	0,001
4	0,108	0,039	0,006	0,013	0,008	0,001	0,000	0,001
6	0,104	0,038	0,006	0,017	0,009	0,001	0,000	0,001
8	0,099	0,037	0,005	0,021	0,010	0,001	0,000	0,000
10	0,097	0,037	0,005	0,024	0,011	0,001	0,000	0,000
15	0,086	0,033	0,005	0,034	0,013	0,002	0,000	0,000
20	0,083	0,033	0,004	0,038	0,014	0,002	0,000	0,000
30	0,068	0,028	0,003	0,057	0,019	0,004	0,000	0,001
45	0,045	0,021	0,002	0,073	0,024	0,004	0,000	0,001
60	0,030	0,016	0,001	0,087	0,027	0,005	0,000	0,001
100	0,010	0,007	0,000	0,106	0,035	0,006	0,000	0,000

Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal: Prüfung auf Diffusionslimitierung

Versuchsnummer: V_208

Katalysatorcharge: JP_69_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 1000 rpm

Partikelgröße: > 400 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
20	0,028	0,010	0,004	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,001	0,001	0,004	0,000
30	0,035	0,023	0,009	0,002	0,007	0,002	0,001	0,000	0,006	0,002	0,002	0,001
40	0,033	0,032	0,012	0,002	0,011	0,004	0,001	0,000	0,007	0,002	0,003	0,001
50	0,028	0,041	0,015	0,003	0,014	0,005	0,001	0,000	0,008	0,003	0,004	0,001
60	0,025	0,044	0,017	0,003	0,017	0,006	0,001	0,000	0,008	0,003	0,005	0,002
90	0,015	0,047	0,018	0,003	0,025	0,008	0,002	0,000	0,009	0,003	0,007	0,002
120	0,002	0,031	0,013	0,002	0,057	0,018	0,005	0,000	0,005	0,001	0,016	0,003
180	0,000	0,006	0,003	0,000	0,085	0,029	0,006	0,001	0,001	0,000	0,023	0,003
240	0,000	0,001	0,001	0,000	0,091	0,031	0,007	0,001	0,000	0,000	0,024	0,003
300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,093	0,032	0,007	0,001	0,000	0,000	0,025	0,004

Versuchsnummer: V_209

Katalysatorcharge: JP_69_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 1000 rpm

Partikelgröße: 400 µm – 200 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,058	0,045	0,017	0,003	0,008	0,003	0,001	0,000	0,007	0,003	0,003	0,002
20	0,034	0,057	0,021	0,004	0,012	0,004	0,001	0,000	0,010	0,004	0,004	0,003
30	0,027	0,061	0,023	0,004	0,013	0,005	0,001	0,000	0,011	0,004	0,004	0,002
40	0,013	0,063	0,024	0,004	0,018	0,006	0,001	0,000	0,012	0,004	0,006	0,002
50	0,006	0,063	0,024	0,004	0,021	0,007	0,002	0,000	0,012	0,003	0,007	0,002
60	0,003	0,060	0,023	0,004	0,026	0,009	0,002	0,000	0,011	0,003	0,009	0,003
90	0,001	0,047	0,019	0,003	0,039	0,013	0,003	0,000	0,009	0,002	0,013	0,003
120	0,000	0,030	0,014	0,002	0,056	0,018	0,004	0,000	0,005	0,001	0,018	0,003
180	0,000	0,007	0,004	0,000	0,079	0,027	0,006	0,001	0,001	0,000	0,023	0,003
260	0,000	0,001	0,001	0,000	0,084	0,029	0,006	0,001	0,000	0,000	0,025	0,003
300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,086	0,030	0,006	0,001	0,000	0,000	0,025	0,004

Versuchsnummer: V_210

Katalysatorcharge: JP_69_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 1000 rpm

Partikelgröße: 200 µm – 100 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,027	0,023	0,009	0,002	0,004	0,002	0,000	0,000	0,005	0,002	0,001	0,002
20	0,036	0,041	0,015	0,003	0,007	0,003	0,001	0,000	0,009	0,003	0,002	0,001
30	0,023	0,063	0,023	0,005	0,012	0,005	0,001	0,000	0,014	0,005	0,004	0,002
40	0,014	0,064	0,024	0,005	0,015	0,006	0,001	0,000	0,014	0,004	0,006	0,002
50	0,008	0,064	0,024	0,005	0,019	0,007	0,002	0,000	0,015	0,004	0,007	0,002
60	0,004	0,061	0,023	0,004	0,022	0,008	0,002	0,000	0,014	0,003	0,009	0,003
90	0,001	0,050	0,020	0,003	0,036	0,012	0,003	0,000	0,012	0,002	0,015	0,002
125	0,000	0,028	0,012	0,002	0,057	0,018	0,005	0,000	0,006	0,000	0,021	0,003
175	0,000	0,004	0,003	0,000	0,080	0,028	0,006	0,001	0,001	0,000	0,027	0,002
240	0,000	0,000	0,001	0,000	0,085	0,030	0,006	0,001	0,000	0,000	0,029	0,003
300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,085	0,030	0,006	0,001	0,000	0,000	0,029	0,003

Versuchsnummer: V_211

Katalysatorcharge: JP_69_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 1000 rpm

Partikelgröße: 100 µm – 63 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,060	0,019	0,007	0,000	0,004	0,001	0,000	0,000	0,006	0,002	0,002	0,001
20	0,035	0,057	0,021	0,000	0,011	0,004	0,001	0,000	0,012	0,004	0,004	0,002
30	0,017	0,064	0,024	0,000	0,016	0,006	0,001	0,000	0,014	0,004	0,006	0,007
40	0,009	0,064	0,025	0,004	0,021	0,007	0,002	0,000	0,015	0,004	0,008	0,011
50	0,004	0,061	0,024	0,004	0,025	0,009	0,002	0,000	0,014	0,003	0,010	0,005
60	0,002	0,055	0,022	0,004	0,031	0,010	0,003	0,000	0,000	0,002	0,012	0,003
95	0,001	0,031	0,014	0,002	0,056	0,018	0,004	0,000	0,007	0,001	0,020	0,003
170	0,000	0,007	0,003	0,000	0,080	0,028	0,006	0,001	0,002	0,000	0,027	0,007
205	0,000	0,001	0,001	0,000	0,087	0,031	0,007	0,001	0,000	0,000	0,029	0,006

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
250	0,000	0,000	0,000	0,000	0,088	0,031	0,007	0,001	0,000	0,000	0,030	0,005
300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,088	0,031	0,007	0,002	0,000	0,000	0,030	0,004

Versuchsnummer: V_214

Katalysatorcharge: JP_69_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 1000 rpm

Partikelgröße: > 63 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,043	0,019	0,007	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,005	0,002	0,002	0,001
20	0,034	0,044	0,016	0,003	0,009	0,003	0,001	0,000	0,012	0,004	0,003	0,001
30	0,020	0,057	0,021	0,004	0,014	0,005	0,001	0,000	0,015	0,004	0,006	0,002
40	0,012	0,058	0,022	0,004	0,020	0,007	0,002	0,000	0,016	0,004	0,008	0,002
50	0,007	0,056	0,021	0,004	0,023	0,008	0,002	0,000	0,016	0,004	0,010	0,002
60	0,004	0,054	0,020	0,004	0,027	0,009	0,002	0,000	0,016	0,003	0,012	0,002
90	0,001	0,042	0,017	0,003	0,039	0,013	0,003	0,000	0,012	0,002	0,017	0,002
120	0,000	0,026	0,012	0,002	0,055	0,018	0,005	0,000	0,007	0,001	0,024	0,002
195	0,000	0,006	0,003	0,000	0,075	0,026	0,006	0,001	0,002	0,000	0,030	0,002
255	0,000	0,000	0,000	0,000	0,082	0,029	0,006	0,001	0,000	0,000	0,032	0,003
300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,082	0,029	0,006	0,001	0,000	0,000	0,033	0,003

Versuchsnummer: V_215

Katalysatorcharge: JP_70_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 1250 rpm

Partikelgröße: > 200 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,007	0,019	0,008	0,001	0,005	0,002	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,001
20	0,008	0,056	0,022	0,004	0,020	0,007	0,002	0,000	0,007	0,003	0,005	0,005
30	0,003	0,055	0,023	0,004	0,036	0,012	0,003	0,000	0,007	0,003	0,008	0,005
40	0,001	0,047	0,020	0,003	0,046	0,015	0,004	0,000	0,006	0,002	0,011	0,004

50	0,000	0,041	0,018	0,003	0,054	0,018	0,004	0,000	0,005	0,001	0,012	0,003
60	0,000	0,032	0,015	0,002	0,062	0,020	0,005	0,000	0,004	0,001	0,014	0,004
90	0,000	0,011	0,006	0,001	0,083	0,028	0,007	0,001	0,001	0,000	0,018	0,003
120	0,000	0,002	0,001	0,000	0,093	0,032	0,007	0,001	0,000	0,000	0,019	0,003
160	0,000	0,000	0,000	0,000	0,095	0,033	0,007	0,002	0,000	0,000	0,020	0,005
215	0,000	0,000	0,000	0,000	0,095	0,033	0,007	0,002	0,000	0,000	0,020	0,005
300	0,000	0,000	0,000	0,000	0,095	0,032	0,007	0,003	0,000	0,000	0,020	0,004

Versuchsnummer: V_217

Katalysatorcharge: JP_70_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 750 rpm

Partikelgröße: > 200 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,033	0,059	0,023	0,004	0,014	0,005	0,001	0,000	0,008	0,004	0,004	0,003
20	0,014	0,057	0,023	0,004	0,025	0,009	0,002	0,000	0,010	0,004	0,008	0,003
30	0,004	0,053	0,022	0,004	0,036	0,012	0,003	0,000	0,009	0,003	0,010	0,003
40	0,001	0,043	0,019	0,003	0,047	0,016	0,004	0,000	0,007	0,002	0,013	0,003
50	0,000	0,034	0,016	0,002	0,058	0,019	0,005	0,000	0,005	0,001	0,016	0,004
60	0,000	0,022	0,011	0,001	0,069	0,023	0,005	0,000	0,003	0,001	0,018	0,003
90	0,000	0,005	0,003	0,000	0,087	0,030	0,007	0,001	0,001	0,000	0,022	0,003
120	0,000	0,000	0,001	0,000	0,092	0,032	0,007	0,001	0,000	0,000	0,024	0,004
185	0,000	0,000	0,000	0,000	0,092	0,032	0,007	0,001	0,000	0,000	0,024	0,004
260	0,000	0,000	0,000	0,000	0,092	0,031	0,007	0,002	0,000	0,000	0,024	0,004

Versuchsnummer: V_218

Katalysatorcharge: JP_70_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 500 rpm

Partikelgröße: > 200 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,017	0,039	0,015	0,003	0,011	0,004	0,001	0,000	0,006	0,002	0,003	0,003
20	0,007	0,058	0,024	0,004	0,027	0,009	0,002	0,000	0,008	0,003	0,007	0,003

30	0,002	0,052	0,022	0,004	0,042	0,014	0,003	0,000	0,007	0,002	0,010	0,003
40	0,001	0,042	0,019	0,003	0,053	0,017	0,004	0,000	0,006	0,002	0,013	0,004
50	0,000	0,032	0,015	0,002	0,064	0,021	0,005	0,000	0,005	0,001	0,016	0,003
60	0,000	0,021	0,011	0,001	0,074	0,025	0,006	0,001	0,003	0,001	0,018	0,004
90	0,000	0,006	0,004	0,000	0,089	0,031	0,007	0,001	0,001	0,000	0,021	0,003
120	0,000	0,000	0,001	0,000	0,094	0,034	0,007	0,001	0,000	0,000	0,022	0,004
180	0,000	0,000	0,000	0,000	0,095	0,033	0,007	0,001	0,000	0,000	0,023	0,005
250	0,000	0,000	0,000	0,000	0,095	0,032	0,007	0,002	0,000	0,000	0,023	0,005

Versuchsnummer: V_219

Katalysatorcharge: JP_70_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 250 rpm

Partikelgröße: > 200 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,068	0,040	0,015	0,003	0,012	0,004	0,001	0,004	0,006	0,002	0,004	0,002
20	0,040	0,039	0,015	0,003	0,022	0,007	0,002	0,003	0,010	0,002	0,008	0,002
30	0,033	0,041	0,016	0,003	0,025	0,008	0,002	0,004	0,012	0,002	0,008	0,002
40	0,027	0,042	0,016	0,003	0,029	0,009	0,002	0,004	0,010	0,002	0,009	0,002
50	0,019	0,042	0,016	0,003	0,034	0,010	0,003	0,004	0,010	0,002	0,010	0,002
60	0,010	0,041	0,016	0,003	0,040	0,012	0,003	0,005	0,009	0,002	0,012	0,003
90	0,003	0,031	0,013	0,002	0,053	0,015	0,004	0,006	0,007	0,001	0,015	0,002
120	0,001	0,019	0,008	0,001	0,066	0,019	0,005	0,007	0,004	0,001	0,019	0,002
180	0,000	0,005	0,003	0,000	0,080	0,023	0,006	0,008	0,001	0,000	0,024	0,002
260	0,000	0,001	0,001	0,000	0,083	0,023	0,007	0,010	0,000	0,000	0,025	0,002
330	0,000	0,000	0,000	0,000	0,083	0,021	0,006	0,012	0,000	0,000	0,026	0,002

Versuchsnummer: V_220

Katalysatorcharge: JP_70_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

Rührgeschwindigkeit: 120 rpm

Partikelgröße: > 200 µm

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

10	0,103	0,016	0,006	0,001	0,007	0,002	0,001	0,004	0,003	0,001	0,006	0,001
20	0,093	0,020	0,007	0,001	0,013	0,004	0,001	0,004	0,006	0,001	0,008	0,001
30	0,084	0,024	0,009	0,002	0,018	0,005	0,001	0,004	0,007	0,001	0,007	0,001
40	0,071	0,027	0,010	0,002	0,023	0,006	0,002	0,005	0,008	0,001	0,007	0,001
50	0,059	0,028	0,011	0,002	0,028	0,007	0,002	0,006	0,008	0,001	0,008	0,001
60	0,049	0,028	0,011	0,002	0,032	0,007	0,002	0,006	0,009	0,001	0,009	0,001
90	0,031	0,027	0,011	0,002	0,041	0,009	0,003	0,007	0,010	0,001	0,012	0,002
130	0,016	0,023	0,009	0,002	0,052	0,011	0,004	0,012	0,009	0,001	0,016	0,002
210	0,003	0,012	0,005	0,001	0,069	0,013	0,005	0,016	0,005	0,001	0,023	0,004
285	0,001	0,004	0,002	0,000	0,075	0,013	0,005	0,017	0,002	0,000	0,027	0,002

Eintopf-Synthese von Menthol aus Citronellal: Variation der Reaktionsparameter

Versuchsnummer: V_221

Katalysatorcharge: JP_70_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
10	0,058	0,045	0,017	0,003	0,008	0,003	0,001	0,003	0,003	0,003	0,000	0,002
20	0,034	0,057	0,021	0,004	0,012	0,004	0,001	0,004	0,004	0,004	0,000	0,003
30	0,027	0,061	0,023	0,004	0,013	0,005	0,001	0,004	0,004	0,004	0,000	0,002
40	0,013	0,063	0,024	0,004	0,018	0,006	0,001	0,006	0,004	0,006	0,000	0,002
50	0,006	0,063	0,024	0,004	0,021	0,007	0,002	0,007	0,003	0,007	0,000	0,002
60	0,003	0,060	0,023	0,004	0,026	0,009	0,002	0,009	0,003	0,009	0,000	0,003
90	0,001	0,047	0,019	0,003	0,039	0,013	0,003	0,013	0,002	0,013	0,000	0,003
120	0,000	0,030	0,014	0,002	0,056	0,018	0,004	0,018	0,001	0,018	0,000	0,003
180	0,000	0,007	0,004	0,000	0,079	0,027	0,006	0,023	0,000	0,023	0,001	0,003
265	0,000	0,001	0,001	0,000	0,084	0,029	0,006	0,025	0,000	0,025	0,001	0,003

Versuchsnummer: V_243

Katalysatorcharge: JP_75_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,350	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,184	0,067	0,022	0,005	0,004	0,003	0,000	0,003	0,014	0,003	0,001	0,000
20	0,179	0,082	0,028	0,006	0,005	0,003	0,000	0,004	0,015	0,004	0,001	0,000

30	0,143	0,110	0,037	0,009	0,008	0,005	0,001	0,004	0,021	0,005	0,003	0,000
45	0,107	0,133	0,046	0,011	0,011	0,006	0,001	0,003	0,025	0,005	0,004	0,000
60	0,077	0,148	0,051	0,012	0,013	0,007	0,001	0,005	0,029	0,005	0,004	0,000
90	0,048	0,159	0,055	0,013	0,017	0,008	0,002	0,003	0,031	0,005	0,006	0,000
120	0,029	0,165	0,058	0,013	0,022	0,010	0,002	0,004	0,033	0,005	0,008	0,000
180	0,011	0,158	0,056	0,013	0,036	0,014	0,003	0,003	0,035	0,004	0,012	0,000

Versuchsnummer: V_244

Katalysatorcharge: JP_75_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 60 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
15	0,126	0,012	0,004	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,006	0,001	0,002	0,002
20	0,127	0,013	0,004	0,001	0,002	0,000	0,000	0,000	0,009	0,002	0,002	0,002
30	0,120	0,014	0,005	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,012	0,003	0,004	0,000
45	0,118	0,014	0,005	0,001	0,002	0,001	0,000	0,000	0,013	0,003	0,003	0,000
60	0,102	0,014	0,005	0,001	0,003	0,001	0,000	0,000	0,017	0,004	0,004	0,001
90	0,087	0,016	0,006	0,001	0,005	0,001	0,000	0,000	0,023	0,006	0,008	0,001
120	0,073	0,016	0,006	0,001	0,006	0,002	0,000	0,000	0,026	0,007	0,011	0,002
180	0,059	0,017	0,007	0,001	0,008	0,002	0,000	0,000	0,029	0,008	0,016	0,001
265	0,045	0,018	0,007	0,001	0,011	0,003	0,001	0,000	0,031	0,008	0,021	0,001
310	0,035	0,018	0,007	0,001	0,012	0,003	0,001	0,000	0,032	0,008	0,024	0,001
360	0,029	0,018	0,007	0,001	0,013	0,004	0,001	0,000	0,032	0,007	0,027	0,002

Versuchsnummer: V_245

Katalysatorcharge: JP_75_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 80 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	0,121	0,016	0,006	0,001	0,001	0,000	0,000	0,000	0,004	0,001	0,001	0,001
6	0,119	0,023	0,008	0,001	0,001	0,001	0,000	0,000	0,006	0,001	0,001	0,001
8	0,109	0,027	0,010	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,007	0,002	0,001	0,001
10	0,101	0,029	0,010	0,002	0,003	0,001	0,000	0,000	0,009	0,002	0,002	0,001
15	0,087	0,031	0,011	0,002	0,005	0,002	0,000	0,000	0,011	0,003	0,004	0,001
20	0,080	0,033	0,012	0,002	0,006	0,002	0,000	0,000	0,013	0,004	0,004	0,001

30	0,065	0,035	0,013	0,002	0,009	0,003	0,000	0,000	0,016	0,005	0,006	0,001
45	0,051	0,037	0,014	0,002	0,011	0,004	0,001	0,000	0,018	0,006	0,008	0,001
60	0,038	0,038	0,014	0,002	0,014	0,004	0,001	0,000	0,019	0,006	0,010	0,001
90	0,024	0,039	0,015	0,002	0,018	0,006	0,001	0,000	0,021	0,006	0,013	0,001
120	0,013	0,038	0,015	0,003	0,022	0,007	0,002	0,000	0,021	0,005	0,016	0,001
175	0,005	0,032	0,013	0,002	0,031	0,009	0,002	0,000	0,019	0,003	0,024	0,001
230	0,001	0,024	0,011	0,001	0,040	0,012	0,003	0,000	0,014	0,002	0,031	0,001
310	0,000	0,014	0,007	0,001	0,050	0,016	0,004	0,000	0,009	0,001	0,038	0,001
350	0,000	0,004	0,003	0,000	0,060	0,020	0,004	0,000	0,002	0,000	0,045	0,001

Versuchsnummer: V_246

Katalysatorcharge: JP_75_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,220	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
8	0,094	0,060	0,022	0,004	0,006	0,003	0,000	0,000	0,010	0,003	0,002	0,002
10	0,093	0,068	0,025	0,005	0,007	0,004	0,001	0,000	0,010	0,004	0,002	0,002
15	0,071	0,075	0,028	0,006	0,011	0,005	0,001	0,000	0,014	0,004	0,003	0,002
20	0,045	0,085	0,031	0,006	0,016	0,007	0,001	0,000	0,016	0,005	0,005	0,002
30	0,027	0,088	0,033	0,007	0,022	0,008	0,002	0,000	0,017	0,005	0,007	0,002
45	0,013	0,086	0,033	0,006	0,029	0,011	0,003	0,000	0,018	0,004	0,009	0,004
60	0,006	0,081	0,031	0,006	0,036	0,012	0,003	0,000	0,018	0,003	0,012	0,002
90	0,001	0,059	0,024	0,004	0,062	0,020	0,005	0,000	0,013	0,002	0,019	0,002
120	0,000	0,030	0,014	0,002	0,089	0,029	0,007	0,001	0,007	0,000	0,026	0,002
170	0,000	0,009	0,005	0,000	0,110	0,038	0,009	0,001	0,003	0,000	0,032	0,002
220	0,000	0,000	0,001	0,000	0,119	0,042	0,009	0,001	0,000	0,000	0,035	0,002
310	0,000	0,000	0,001	0,000	0,121	0,043	0,010	0,001	0,000	0,000	0,035	0,002

Versuchsnummer: V_248

Katalysatorcharge: JP_75_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,086	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2	0,035	0,023	0,009	0,002	0,004	0,002	0,000	0,000	0,002	0,001	0,001	0,000
4	0,026	0,028	0,011	0,002	0,006	0,002	0,000	0,000	0,004	0,001	0,001	0,001

6	0,014	0,030	0,012	0,002	0,011	0,004	0,001	0,000	0,004	0,002	0,002	0,001	
8	0,006	0,029	0,013	0,002	0,017	0,006	0,001	0,000	0,004	0,002	0,004	0,001	
10	0,003	0,027	0,012	0,002	0,022	0,007	0,002	0,000	0,003	0,002	0,004	0,001	
15	0,001	0,019	0,009	0,001	0,029	0,009	0,002	0,000	0,003	0,001	0,006	0,002	
20	0,000	0,012	0,007	0,001	0,036	0,012	0,003	0,000	0,001	0,001	0,008	0,002	
30	0,000	0,005	0,004	0,000	0,044	0,015	0,003	0,000	0,001	0,000	0,010	0,002	
45	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,017	0,004	0,001	0,000	0,000	0,010	0,002	
60	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,017	0,004	0,001	0,000	0,000	0,011	0,002	
84	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,017	0,004	0,001	0,000	0,000	0,011	0,002	
120	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,016	0,004	0,003	0,000	0,000	0,011	0,002	
180	0,000	0,000	0,000	0,000	0,050	0,014	0,004	0,004	0,000	0,000	0,011	0,002	

Versuchsnummer: V_249

Katalysatorcharge: JP_75_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 110 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6	0,051	0,040	0,015	0,003	0,006	0,002	0,000	0,000	0,006	0,002	0,001	0,001
8	0,035	0,056	0,021	0,004	0,010	0,004	0,001	0,000	0,008	0,003	0,002	0,002
10	0,022	0,063	0,024	0,005	0,014	0,005	0,001	0,000	0,009	0,003	0,003	0,002
15	0,012	0,063	0,024	0,005	0,020	0,007	0,002	0,000	0,009	0,003	0,005	0,002
20	0,004	0,059	0,023	0,004	0,027	0,009	0,002	0,000	0,009	0,003	0,007	0,002
30	0,002	0,046	0,019	0,003	0,040	0,013	0,004	0,000	0,007	0,002	0,010	0,002
45	0,001	0,030	0,013	0,002	0,057	0,018	0,005	0,001	0,005	0,001	0,014	0,002
60	0,000	0,013	0,007	0,001	0,073	0,024	0,006	0,001	0,002	0,000	0,017	0,003
90	0,000	0,002	0,002	0,000	0,082	0,028	0,007	0,001	0,000	0,000	0,020	0,002
115	0,000	0,000	0,000	0,000	0,082	0,028	0,007	0,002	0,000	0,000	0,019	0,003
180	0,000	0,000	0,001	0,000	0,087	0,029	0,007	0,002	0,000	0,000	0,021	0,003

Versuchsnummer: V_251

Katalysatorcharge: JP_75_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 25 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,290	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	0,175	0,033	0,012	0,002	0,002	0,001	0,000	0,000	0,005	0,001	0,000	0,001

6	0,179	0,049	0,017	0,004	0,003	0,002	0,000	0,000	0,009	0,002	0,001	0,003
8	0,150	0,067	0,023	0,005	0,004	0,003	0,000	0,000	0,011	0,003	0,001	0,002
10	0,137	0,076	0,027	0,006	0,005	0,003	0,000	0,000	0,013	0,004	0,002	0,003
15	0,108	0,084	0,030	0,006	0,009	0,004	0,001	0,000	0,017	0,004	0,003	0,003
20	0,094	0,093	0,033	0,007	0,009	0,005	0,001	0,000	0,019	0,005	0,003	0,003
30	0,069	0,101	0,036	0,008	0,012	0,006	0,001	0,000	0,022	0,005	0,004	0,003
45	0,045	0,110	0,039	0,008	0,015	0,007	0,001	0,000	0,024	0,005	0,005	0,003
60	0,031	0,114	0,040	0,009	0,018	0,008	0,002	0,000	0,026	0,004	0,007	0,003
90	0,014	0,112	0,041	0,009	0,027	0,010	0,002	0,000	0,028	0,004	0,009	0,004
120	0,005	0,104	0,038	0,008	0,039	0,013	0,004	0,000	0,027	0,003	0,013	0,004
180	0,002	0,072	0,028	0,005	0,070	0,023	0,006	0,000	0,021	0,001	0,022	0,004

Versuchsnummer: V_252

Katalysatorcharge: JP_76_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 30 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6	0,048	0,035	0,013	0,003	0,009	0,003	0,001	0,000	0,007	0,003	0,003	0,001
8	0,049	0,044	0,017	0,003	0,010	0,004	0,001	0,000	0,009	0,004	0,003	0,001
10	0,036	0,048	0,018	0,003	0,014	0,005	0,001	0,000	0,010	0,004	0,005	0,003
15	0,024	0,049	0,019	0,003	0,020	0,007	0,002	0,000	0,011	0,005	0,007	0,002
20	0,013	0,049	0,020	0,004	0,024	0,008	0,002	0,000	0,011	0,004	0,008	0,002
30	0,005	0,044	0,018	0,003	0,034	0,011	0,003	0,000	0,011	0,003	0,012	0,003
45	0,001	0,031	0,014	0,002	0,048	0,015	0,004	0,000	0,008	0,002	0,017	0,003
60	0,000	0,019	0,009	0,001	0,062	0,020	0,005	0,000	0,005	0,001	0,021	0,002
90	0,000	0,003	0,002	0,000	0,076	0,026	0,006	0,001	0,001	0,000	0,026	0,003
120	0,000	0,000	0,001	0,000	0,080	0,028	0,006	0,001	0,000	0,000	0,028	0,003
180	0,000	0,000	0,001	0,000	0,080	0,028	0,006	0,001	0,000	0,000	0,028	0,003

Versuchsnummer: V_255

Katalysatorcharge: JP_76_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 15 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6	0,059	0,049	0,018	0,004	0,005	0,002	0,000	0,000	0,004	0,001	0,002	0,001

8	0,046	0,060	0,022	0,005	0,007	0,003	0,001	0,000	0,006	0,002	0,002	0,002	
10	0,036	0,066	0,024	0,005	0,009	0,004	0,001	0,000	0,007	0,002	0,002	0,002	
15	0,024	0,064	0,023	0,005	0,015	0,006	0,001	0,000	0,007	0,002	0,004	0,002	
20	0,014	0,067	0,025	0,005	0,018	0,006	0,001	0,000	0,008	0,003	0,004	0,002	
30	0,004	0,061	0,023	0,004	0,026	0,009	0,002	0,000	0,007	0,002	0,006	0,002	
55	0,002	0,049	0,019	0,003	0,041	0,013	0,003	0,000	0,006	0,002	0,008	0,003	
90	0,000	0,013	0,007	0,001	0,073	0,024	0,006	0,001	0,002	0,000	0,014	0,002	
170	0,000	0,002	0,001	0,000	0,086	0,029	0,007	0,001	0,000	0,000	0,016	0,003	
210	0,000	0,000	0,001	0,000	0,087	0,030	0,007	0,002	0,000	0,000	0,016	0,004	
270	0,000	0,000	0,001	0,000	0,089	0,030	0,007	0,002	0,000	0,000	0,017	0,004	
330	0,000	0,000	0,001	0,000	0,090	0,030	0,007	0,002	0,000	0,000	0,017	0,004	
390	0,000	0,000	0,000	0,000	0,089	0,029	0,007	0,003	0,000	0,000	0,018	0,003	

Versuchsnummer: V_253

Katalysatorcharge: JP_76_1%Ru/H-BEA-25

Temperatur: 100 °C

Druck: 40 bar

t / min	Konzentration / mol L ⁻¹											
	CAL	ISP	n-ISP	i-ISP	MT	n-MT	i-MT	DFP	COL	DHC	DMO	Dimere
0	0,175	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4	0,080	0,024	0,009	0,002	0,005	0,002	0,000	0,000	0,007	0,002	0,003	0,003
6	0,066	0,033	0,012	0,002	0,009	0,003	0,001	0,000	0,011	0,004	0,004	0,001
8	0,038	0,042	0,016	0,003	0,013	0,005	0,001	0,000	0,012	0,005	0,005	0,002
10	0,030	0,045	0,017	0,003	0,016	0,005	0,001	0,000	0,013	0,005	0,006	0,002
15	0,017	0,045	0,018	0,003	0,022	0,007	0,002	0,000	0,013	0,005	0,009	0,002
20	0,009	0,043	0,017	0,003	0,027	0,009	0,002	0,000	0,013	0,004	0,011	0,002
30	0,003	0,036	0,015	0,003	0,036	0,012	0,003	0,000	0,011	0,003	0,016	0,003
45	0,001	0,023	0,011	0,001	0,050	0,016	0,004	0,000	0,008	0,002	0,022	0,002
60	0,000	0,010	0,006	0,001	0,063	0,021	0,005	0,000	0,004	0,000	0,027	0,003
90	0,000	0,001	0,002	0,000	0,072	0,025	0,006	0,001	0,001	0,000	0,031	0,002
120	0,000	0,000	0,001	0,000	0,073	0,026	0,006	0,001	0,000	0,000	0,032	0,003
160	0,000	0,000	0,001	0,000	0,074	0,026	0,006	0,001	0,000	0,000	0,032	0,004

Jutta Malter
Gutenbergstraße 11a
64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Darmstadt, den 16.09.2016

Jutta Malter

Jutta Malter
Gutenbergstraße 11a
64289 Darmstadt

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Darmstadt, den 16.09.2016

Jutta Malter

Lebenslauf

Personalien

Name Jutta Malter, geb. Plößer
Adresse Gutenbergstraße 11a
64289 Darmstadt
Geburtsdatum und -ort 15. April 1988 in Seeheim-Jugenheim
Familienstand verheiratet

Schulausbildung

1994 - 2007 **Grundschule und Gymnasium**, Schuldorf Bergstraße, Seeheim-Jugenheim,
Abschluss: Abitur

Akademischer Werdegang

10/2007 – 07/2010 Studium **Bachelor of Science**, Chemie
04/2010 – 07/2010 **Bachelor-Thesis** im Arbeitskreis Prof. Dr. M. Rehahn, TU Darmstadt/
Deutsche Kunststoffinstituts (heute Fraunhofer LBF), Darmstadt
Thema: Die Kinetik der Dekorierung von Silika-Partikeln
10/2010 – 12/2012 Studium **Master of Science**, Chemie, TU Darmstadt
Hauptfächer: Technische, Physikalische und Makromolekulare Chemie
06/2012 – 12/2012 **Master-Thesis** im Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt
in Kooperation mit Evonik Industries AG, Hanau
Thema: Oxidative Desulfurierung an heterogenen Katalysatoren
01/2013 – 10/2016 **Promotion** am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,
Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt
Thema: Herstellung von Menthol aus Citral an heterogenen Katalysatoren

Beruflicher Werdegang

01/2013 – 10/2016 **Wissenschaftlicher Mitarbeiter** am Ernst-Berl-Institut für Technische und
Makromolekulare Chemie, Arbeitskreis Prof. Dr. P. Claus, TU Darmstadt

Darmstadt, den 16.09.2016

Jutta Malter